

Über Reaktionen des
1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiols-(1,4)
und des
1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadiens-(1,3)

von

HEINZ-JOACHIM LINDNER

Über Reaktionen

des

1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiols-(1,4)

und des

1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadiens-(1,3)



Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen
zur
Erlangung des Doktorgrades
vorgelegt von

Heinz-Joachim Lindner

aus Ratibor O/S

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität
Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Mai 1957

Dekan: Univ.-Prof. Dr. Theodor Schneider

Berichterstatter: Univ.-Prof. Dr. Hans Fießelmann

Berichterstatter: Univ.-Prof. Dr. Gerhard Hesse

M e i n e n l i e b e n E l t e r n

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1954 bis Juli 1956 im Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Fießelmann, danke ich herzlich für die wertvollen Ratschläge und die Förderung, die er meiner Arbeit zukommen ließ.

Inhaltsverzeichnis

=====

Zusammenfassung	
Einleitung	1
 A. <u>T h e o r e t i s c h e r T e i l</u>	 4
1) Darstellung symmetrischer Acetylen- γ -glykole	4
2) Darstellung des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl- butindiols-(1,4)	7
3) Darstellung und Reaktionen des 1,4-Diphenyl- 1,4-dibenzoyl-2,3-diacetoxy-butadiens-(1,3)	12
31) Einwirkung von Acetylierungsmitteln auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4)	12
311) Umsatz mit Acetylchlorid	12
312) Umsatz mit Essigsäureanhydrid	13
313) Umsatz mit Keten	13
32) Verseifungsversuche mit dem 2,3-Diacetoxy- 1,4-diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3)	15
33) Oxydationsversuche mit dem 1,4-Diphenyl- 1,4-dibenzoyl-2,3-diacetoxy-butadien-(1,3)	17
34) Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf das in siedendem Eisessig gelöste 1,4-Diphenyl- 1,4-dibenzoyl-2,3-diacetoxy-butadien-(1,3)	18
4) Reaktionen mit dem 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl- butindiol-(1,4)	19
41) Versuche mit Oxydationsmitteln	19
411) Mit Chromsäure in Eisessig	20
412) Mit Kaliumbichromat in schwefelsaurer Lösung	21
413) Mit Salpetersäure in Eisessig	22
42) Einwirkung von Halogenverbindungen auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4)	22
421) Einwirkung von Bromwasserstoffsäure in der Kälte	23
422) Einwirkung von Phosphorpentachlorid	23
423) Einwirkung von Phosphortribromid	24
43) Kondensationsversuche mit dem 1,4-Diphenyl- 1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4)	25

431) Kondensationsversuch mit Phenol	26
432) Kondensationsversuch mit p-Kresol	27
44) Hydratisierungsversuche mit dem 1,4-Diphenyl- 1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4)	27
441) Mit Methanol und Borfluorid-Quecksilberoxyd	27
442) Mit Eisessig und Borfluorid-Quecksilberoxyd	28
45) Versuche zur Umlagerung des 1,4-Diphenyl- 1,4-dibenzoyl-butindiols-(1,4) zum -Diketon	30
451) Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure bestimmter Konzentration	30
452) Einwirkung von Ameisensäure	31
46) Einwirkung von Reduktionsmitteln auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4)	32
461) Katalytische Hydrierung	32
462) Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid	32
5) Reaktionen mit dem 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl- butadien-(1,3)	33
51) Einwirkung von Bromwasserstoffsäure	35
52) Einwirkung von Brom	36
53) Alkalispaltung des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl- butadiens-(1,3)	39
54) Oxydationsversuch mit Salpetersäure	40
55) Reduktionsversuche mit dem 1,4-Diphenyl- 1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3)	40
551) Versuch der katalytischen Hydrierung	40
552) Umsatz mit Lithiumaluminiumhydrid	41
553) Umsatz mit Natriumborhydrid	41
6) Versuche zur Konstitutionsermittlung des Umwandlungsproduktes vom Schmp. 126°	43
61) Alkalispaltung des Umwandlungsproduktes	44
62) Einwirkung von Oxydationsmitteln	47
621) Mit Kaliumpermanganat in Aceton	47
622) Mit Selendioxyd in Dioxan	48
623) Mit Salpetersäure in Eisessig	49
63) Einwirkung von Reduktionsmitteln auf das Umwandlungsprodukt vom Schmp. 126°	50
631) Versuch der katalytischen Hydrierung	50
632) Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid	51
633) Einwirkung von Natriumborhydrid	53

7) Versuche zur Konstitutionsaufklärung der gelben Kleinfeller'schen Verbindung vom Schmp. 212°	55
71) Oxydationsversuche mit der Kleinfeller'schen Verbindung	56
711) Mit Kaliumpermanganat	57
712) Mit Salpetersäure in Eisessig	57
72) Einwirkung von Diazomethan auf die gelbe Kleinfeller'sche Verbindung	58
73) Einwirkung von Acetylierungsmitteln auf die gelbe Kleinfeller'sche Substanz	59
731) Versuch mit Essigsäureanhydrid in Pyridin	59
732) Versuch mit Keten	59
74) Einwirkung von Halogenierungsmitteln	59
76) Einwirkung von Reduktionsmitteln auf die gelbe Kleinfeller'sche Verbindung	63
761) Umsatz mit Lithiumaluminiumhydrid	63
762) Katalytische Hydrierung	64
762a) UV-Aufnahmen der Kleinfeller'schen Verbindung vom Schmp. 212° und der hydrierten Kleinfeller'schen Substanz vom Schmp. 139°	67
77) Umlagerung der gelben Kleinfeller'schen Verbindung durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure	68
8) Über das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzyl-butindiol-(1,4) und sein Reaktionsverhalten	70
81) Darstellung des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzyl-butindiols-(1,4)	70
82) Acetylierung des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzyl-butindiols-(1,4)	72
83) Einwirkung von Säuren auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzyl-butindiol-(1,4)	72
84) Reaktionen mit dem 1,2,5,6-Tetraphenylhexadien-(1,5)-in-(3)	73
841) Versuche zur Diensynthese	73
842) Versuch der Hydratisierung	73
843) Cyclisierungsversuch	73
844) Katalytische Hydrierung	74
9) Darstellung von Cinnamalacetophenon und Versuch der Umlagerung mit Bromwasserstoffsäure	74

10) Versuche zur Darstellung von Cinnamaldehyd- benzoin und Umlagerungsversuche mit Bromwasser- stoffsäure	74
 B. <u>E x p e r i m e n t e l l e r T e i l</u>	76
 21) Darstellung des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl- butindiols-(1,4)	76
211) Versuche mit geänderten Reaktionsbedingungen	76
22) Darstellung des 2,4-Dinitro-phenylhydrazons	78
31) Acetylierung des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl- butindiols-(1,4)	78
311) Mit Acetylchlorid	78
312) Mit Essigsäureanhydrid	79
313) Mit Keten	79
32) Verseifung des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl- 2,3-diacetoxy-butadiens-(1,3) zum 1,4-Diphenyl- butandion-(2,3)	79
321) Mit konz. methanolischer Natronlauge	79
33) Oxydation des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl- 2,3-diacetoxy-butadiens-(1,3)	80
331) Mit Chromsäure in Eisessig	80
34) Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-2,3-diacetoxy- butadien-(1,3)	81
41) Oxydation des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl- butindiols-(1,4) zum Dibenzoylacetylen	81
411) Mit Chromsäure in Eisessig	81
4111) Phenylhydrazin-Verbindung des Dibenzoylacetylen	82
412) Mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure	82
413) Mit Salpetersäure in Eisessig	83
42) Einwirkung von Halogenierungsmitteln auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4)	83
421) Mit Bromwasserstoffsäure	83
422) Einwirkung von Phosphorpentachlorid	84
423) Einwirkung von Phosphortribromid	85
424) Einwirkung von Thionylchlorid	85
431) Kondensationsversuch des 1,4-Diphenyl-1,4- dibenzoyl-butindiols-(1,4) mit Phenol	86

432)	Kondensationsversuch des 1,4-Diphenyl- 1,4-dibenzoyl-butindiols-(1,4) mit p-Kresol	87
441)	Versuch der Alkoholanlagerung an das 1,4-Di- phenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) mittels Borfluorid-Quecksilberoxyd	87
442)	Versuch der Essigsäureanlagerung an das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) mittels Borfluorid-Quecksilberoxyd	88
451)	Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen auf das 1,4-Di- phenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4)	89
452)	Einwirkung von Ameisensäure auf das 1,4-Di- phenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4)	89
4521)	Isomerisierung der erhaltenen Verbindung der Bruttoformel $C_{30}H_{20}O_3$ an einer Säule mit Aluminiumoxyd	90
461)	Katalytische Hydrierung des 1,4-Diphenyl- 1,4-dibenzoyl-butindiols-(1,4) zum 1,4-Diphenyl- 1,4-dibenzoyl-butandiol-(1,4)	90
462)	Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) unter Bildung des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl- butindiols-(1,4)	91
4621)	Wasserabspaltung zum 1,4-Diphenyl-1,4-diben- zoyl-buten-(3)-ol-(1)	92
511)	Einwirkung von Bromwasserstoff auf das 1,4-Di- phenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3) vom Schmp. 228° in der Kälte	92
512)	Einwirkung von Bromwasserstoff auf das 1,4-Di- phenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3) vom Schmp. 228° in der Wärme und Bildung des Um- wandlungsproduktes vom Schmp. 127°	93
52)	Einwirkung von Brom auf das 1,4-Diphenyl- 1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3) vom Schmp. 228°	94
521)	Bildung des gelben Kleinfeller'schen Körpers	94
5211)	Mit Bromüberschuß in Eisessig	94
5212)	Mit der berechneten Menge Brom in Chloroform	95
5213)	Mit Bromüberschuß in Chloroform	95
522)	Bildung der Monobromverbindung von Schmp. 165° durch Umsatz mit der Hälfte der berechn. Brom- menge	95

5221) Überführung der Monobromverbindung in die Kleinfeller'sche Substanz	96
5222) Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf das Monobromprodukt	97
523) Bildung des Umwandlungsproduktes vom Schmp. 127° durch Einwirkung von einem Viertel der berechneten Brommenge auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3) vom Schmp. 228°	97
531) Alkalisplaltung des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadiens-(1,3) vom Schmp. 228°	98
541) Oxydation des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadiens-(1,3) mit Salpetersäure in Eisessig	99
551) Versuche zur katalytischen Hydrierung des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadiens-(1,3)	100
552) Reduktion des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadiens-(1,3) mit Lithiumaluminiumhydrid	100
553) Reduktionsversuch mit Natriumborhydrid	101
61) Alkalisplaltung des Umwandlungsproduktes	101
621) Oxydation des Umwandlungsproduktes vom Schmp. 127° mit Kaliumpermanganat	103
622) Oxydation des Umwandlungsproduktes vom Schmp. 127° mit Selendioxyd	103
623) Oxydation des Umwandlungsproduktes mit Salpetersäure in Eisessig	104
631) Versuche zur katalytischen Hydrierung des Umwandlungsproduktes vom Schmp. 127°	105
632) Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid auf das Umwandlungsprodukt	105
633) Einwirkung von Natriumborhydrid auf das Umwandlungsprodukt	107
711) Permanganatoxydation der Kleinfeller-Substanz	107
712) Oxydation der Kleinfeller'schen Substanz mit Salpetersäure in Eisessig	108
721) Einwirkung von Diazomethan auf die Kleinfeller'sche Substanz	109
731) Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Kleinfeller'sche Substanz	109
732) Einwirkung von Keten auf die Kleinfeller'sche Verbindung	110

741) Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Kleinfeller'sche Substanz	110
742) Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die Kleinfeller'sche Verbindung	111
751) Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid auf die Kleinfeller'sche Verbindung	111
752) Katalytische Hydrierung der Kleinfeller'schen Verbindung	113
7521) Isomerisierung der hydrierten Substanz an einer Säule mit Aluminiumoxyd	114
752a) UV-Aufnahme der hydrierten Kleinfeller'schen Verbindung vom Schmp. 139 - 140°	115
752b) UV-Aufnahme der Kleinfeller-Substanz	115
753) Einwirkung von Natriumborhydrid auf die Kleinfeller'sche Verbindung	116
76) Umlagerung der Kleinfeller'schen Verbindung durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure	117
761) Oxydationsversuche mit dem isomeren Produkt vom Schmp. 230°	118
762) 2,4-Dinitrophenylhydrazon des isomeren Produktes vom Schmp. 230°	118
81) Darstellung des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzyl-butindiols-(1,4)	118
811) Einwirkung von Acetylierungsmitteln auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzyl-butindiol-(1,4)	120
821) Einwirkung von Säuren auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzyl-butindiol-(1,4)	121
831) Versuch der Dien-Synthese mit dem 1,2,5,6-Tetraphenyl-hexadien-(1,5)-in-(3)	122
832) Versuch der Hydratisierung mit Methanol	122
833) Cyclisierungsversuch mit dem Dien-in	122
834) Katalytische Hydrierung des Dien-ins	122

Literaturangaben

124

Z u s a m m e n f a s s u n g

=====

Die vorliegende Arbeit behandelt zunächst das Reaktionsverhalten des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiols-(1,4).

Bei der Acetylierung mittels Acetanhydrid, Keten und Acetylchlorid erhielt man in allen Fällen das gleiche Diacetat. Dieses ergab bei der Verseifung mit konzentrierter methanolischer Kalilauge neben Benzoesäure das 1,4-Diphenyl-butan-dion-(2,3). Letzteres wurde durch sein Chinoxalinderivat und das Mono-2,4-dinitrophenylhydrazon charakterisiert. Beim oxydativen Abbau des Diacetates mit Chromsäure erhielt man die nach der Reaktionsbilanz zu erwartende Menge Benzoesäure. Dadurch wurde der Beweis geliefert, daß die Einwirkung von Acetylierungsmitteln auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) unter Umlagerung zum 2,3-Diacetoxy-1,4-diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3) führte. Dieser Befund gab die Veranlassung, das Reaktionsverhalten des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiols-(1,4) näher zu untersuchen.

Durch vorsichtige Oxydation in der Kälte erhielt man das Dibenzoylacetylen; die Einwirkung von Phosphorpentachlorid führte zu einer gelben Verbindung, die durch Wasserabspaltung entstanden ist. Es konnte festgestellt werden, daß das Butindiol in saurer Lösung stets in der tautomeren Butadienform reagierte, während in alkalischer Lösung eine solche Umlagerung nicht stattfand. Die Ursache für dieses Verhalten dürfte wahrscheinlich im Bau des Moleküls begründet sein, welches bestrebt ist, die in Lösung durch Säurekatalyse begünstigte Ausbildung eines konjugierten Systems einzunehmen.

Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff in siedendem Eisessig oder von Brom in Chloroform auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) erhielten H. Kleinfeller und F. Eckert ¹⁾ durch Wasserabspaltung ein gelbes Produkt, dessen Entstehung sie durch eine Art Pinakolin-Umlagerung erklärten, und für welches sie die Konstitution eines 1,2,2,6-Tetra-phenyl-hexin-(3)-trions-(1,5,6) vorschlugen.

Die gleiche Verbindung fanden H. Fießelmann und J. Ribka ²⁾

bei der Einwirkung von Brom auf das dimere Methylen-desoxybenzoin. Da aber hierbei die Bildung einer Dreifachbindung ziemlich unwahrscheinlich war, wurde die von H. Kleinfeller vorgeschlagene Formel angezweifelt.

H. Fießelmann und F. Meisel ³⁾ nahmen dagegen für die gelbe Verbindung die Konstitution eines 1-(Phenyl-benzoyl)-methylen-2-hydroxy-3-benzoyl-indens an. Es gelang ihnen, eine Zwischenverbindung zu isolieren, für die sie die Struktur eines 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadiens-(1,3) annahmen, welche dann unter Ringschluß in das Indenderivat übergehen soll. Sie glaubten daher, die Entstehung der gelben Kleinfeller'schen Verbindung aus dem 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) nicht durch eine Pinakolin-Umlagerung, sondern durch eine Umlagerung über die tautomere Butadienform mit anschließendem Ringschluß zum Indenderivat erklären zu können.

Durch weitere Untersuchungen konnte endgültig bewiesen werden, daß die von H. Kleinfeller vorgeschlagene Formel eines 1,2,2,6-Tetraphenyl-hexin-(3)-trions-(1,5,5) für die gelbe Verbindung nicht möglich ist. Es gelang weiterhin auch der Nachweis, daß die von H. Fießelmann und F. Meisel angenommene Konstitution eines 1-(Phenyl-benzoyl)-methylen-2-hydroxy-3-benzoyl-indens ebenfalls sehr unwahrscheinlich ist. Es konnte in keinem Fall das Vorhandensein der Hydroxylgruppe festgestellt werden. Ebenso gelang nie der Nachweis von Milchsäure, die beim oxydativen Abbau auftreten sollte. Außerdem wurde die Feststellung gemacht, daß nur zwei der drei Sauerstoffatome als Carbonylgruppen gebunden sind, während für das dritte Sauerstoffatom eine Ätherbrückenbindung angenommen wurde. Es wird daher für die gelbe Kleinfeller'sche Verbindung die Konstitution eines 2,3-Diphenyl-5-desylliden-dihydrofuranons-(3) diskutiert.

Das von H. Fießelmann und F. Meisel ³⁾ bei der Bildung der Kleinfeller'schen Verbindung isolierte Zwischenprodukt und von den genannten Autoren als 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3) angesehen, gab eine ganze Reihe von Reaktionen, die sich mit der angenommenen Struktur nicht vereinbaren ließen. Daher wurde für die Zwischenverbindung die Konstitution

eines 2,3-Diphenyl-5-desyl-furans angenommen.

Weiterhin konnte gezeigt werden, daß das von H. FieBelmann und H. Hoffmann ⁷⁾ aus Desoxybenzoin und Glyoxalsulfat mittels Piperidin kondensierte 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3) sich durch Behandeln mit Brom in Chloroform direkt in die gelbe Kleinfeller'sche Verbindung überführen ließ. Durch Einwirkung geringerer Brommengen konnte einerseits ein Monobromderivat dargestellt werden, welches durch Umsatz mit Brom ebenfalls in die Kleinfeller'sche Verbindung überging; andererseits entstand auch das bereits erwähnte Zwischenprodukt. Daher wurde für die Bildung der gelben Kleinfeller'schen Verbindung ein neuer Reaktionsmechanismus diskutiert.

Bei Vergleichsstudien mit dem 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzyl-butindiol-(1,4), dargestellt aus Desoxybenzoin und Acetylenbismagnesiumbromid, konnte festgestellt werden, daß dieses Butindiol in saurer Lösung keine Umlagerung, sondern sofort Wasserabspaltung unter Entstehung des 1,2,5,6-Tetraphenylhexadien-(1,5)-ins-(3) erleidet. Die Tendenz zur Wasserabspaltung war so groß, daß dafür Spuren von Säure genügten.

Versuche, mit dem erhaltenen Divinylacetylenderivat typische Umsetzungen durchzuführen, waren ohne Erfolg. Es gelang nur die katalytische Hydrierung zum gesättigten Kohlenwasserstoff.

E i n l e i t u n g

Im Jahre 1929 erhielten H. Kleinfeller und F. Eckert ¹⁾ bei der Umsetzung von Benzil mit Acetylenbismagnesiumbromid einen ditertiären Acetylenalkohol, das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4), aus welchem sie durch Wasserabspaltung verschiedene isomere Dehydratisierungsprodukte erhielten. Eines davon, eine bei 212° schmelzende gelbe Verbindung, die sie durch Behandeln des Acetylenalkohols mit alkoholischer Salzsäure oder mit Brom in Eisessig bzw. in Chloroform erhielten, und für die H. Kleinfeller und F. Eckert die Konstitution eines 1,2,2,6-Tetraphenyl-hexin-3-trions-(1,5,6) vorschlugen, erregte unser besonderes Interesse. Im Verlauf ihrer Arbeiten mit dem dimeren Methylen-desoxybenzoin erhielten H. Fießelmann und J. Ribka ²⁾ bei der Einwirkung von Brom auf das dimere Methylen-desoxybenzoin in der Hitze neben zwei farblosen Verbindungen in der Hauptsache ein gelbes Produkt vom Schmelzpunkt 212°, dessen Identität mit der von H. Kleinfeller erhaltenen Substanz sie beweisen konnten. Da die Konstitution dieser Verbindung keineswegs gesichert erschien, andererseits aber die Bildung einer Dreifachbindung bei der Einwirkung von Brom auf das dimere Methylen-desoxybenzoin ziemlich unwahrscheinlich war, untersuchten H. Fießelmann und F. Meisel ³⁾ diese letztere Reaktion mit dem Ziel, definierte Zwischenprodukte zu fassen. Tatsächlich gelang es ihnen, durch Erhitzen von 5,6-Dihydroxy-2,5,6-triphenyl-2-benzoyl-tetrahydropyran in Eisessig unter Zusatz geringer Mengen Bromwasserstoff eine Verbindung vom Schmelzpunkt 125° zu erhalten, für die sie aufgrund der Analyse die Formel eines 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadiens-(1,3) annahmen. Durch Einwirkung von Brom auf diese in Eisessig gelöste Substanz konnten die genannten Autoren die gelbe Kleinfeller'sche Verbindung vom Schmelzpunkt 212° in 89%iger Ausbeute erhalten.

Dadurch erschien der Beweis erbracht, daß die Bildung der Kleinfeller'schen Verbindung über ein Butadienderivat verläuft. Eine Stütze für diese Annahme lieferten die Arbeiten von J. Salkind und A. Kruglow ⁴⁾, die nachwiesen, daß bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Acetylen- β -glykole neben

bromierten Dihydrofuranen Derivate des 2,3-Dibrombutadiens entstehen. Dabei dürfte zunächst eine Isomerisierung des Acetylen- γ -glykols zu einem Derivat des Butadiendiols-(2,3) erfolgen. Darauf deuten auch die von G. Dupont ⁵⁾ an Acetylen- γ -glykolen durchgeführten Oxydationsversuche hin. Andererseits erhielten H. Wieland und H. Kloss ⁶⁾ durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das 1,1,4,4-Tetraphenyl-butindiol-(1,4) das 1-Diphenyl-methylen-2-chlor-3-phenyl-inden. Auch sie nehmen eine Isomerisierung an, wobei zunächst das 2,3-Dichlor-1,1,4,4-tetraphenyl-butadien-(1,3) als Zwischenprodukt auftreten soll, das dann unter Chlorwasserstoffabspaltung und Ringschluß in das Indenderivat übergeht.

H. Fießelmann und F. Meisel glaubten daher, daß die gelbe Kleinfeller'sche Verbindung in analoger Reaktion aus dem 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) entstanden ist. Hierbei müßte sich durch Bromwasserstoffeinwirkung und Isomerisierung zunächst das 2,3-Dibrom-1,4-diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3) bilden, das dann unter Bromwasserstoffabspaltung Ringschluß zum Indenderivat erleidet. Durch Austausch von Brom gegen Hydroxyl würde sich dann das 1-(Phenylbenzoyl)-methylen-2-hydroxy-3-benzoyl-inden bilden können. Entscheidend für die Annahme dieser Konstitution für die gelbe Kleinfeller'sche Verbindung war für die genannten Autoren die Tatsache, daß ihre Entstehung aus dem 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3) sich in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden in einfacher Weise erklären ließ.

In Fortführung dieser Arbeiten synthetisierten H. Fießelmann und H. Hoffmann ⁷⁾ durch Kondensation von Glyoxalsulfat und Desoxybenzoin mittels Piperidin und Bestrahlung mit Sonnenlicht das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3), eine hellgelbe Verbindung vom Schmelzpunkt 228°. Durch Behandeln der in siedendem Eisessig gelösten Substanz mit katalytischen Mengen Bromwasserstoff erhielten H. Fießelmann und F. Meisel eine fast farblose isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 126°, die mit der aus dem Tetrahydropyranderivat hergestellten identisch war. Bei Durchführung der Kondensation im Dunkeln erhielten die erstgenannten Autoren auch das aufgrund der

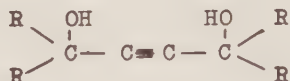
cis-trans-Isomerie mögliche dritte Isomere, eine fast farblose Substanz vom Schmelzpunkt 103° . Allerdings zeigte sich im weiteren Verlauf der Arbeiten, daß dieses bei 126° schmelzende Produkt eine ganze Reihe von Reaktionen liefert, die sich mit der angenommenen Struktur eines Butadienderivates nicht vereinbaren ließen.

Da nach den bisherigen Untersuchungen die Konstitution der gelben Kleinfeller'schen Verbindung immer noch nicht eindeutig geklärt werden konnte, sollte in vorliegender Arbeit versucht werden, durch Isolierung definierter Zwischenprodukte die Bildung der Kleinfeller'schen Substanz, einmal vom 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4), das andere Mal vom 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3) ausgehend, aufzuklären. Weiterhin sollte versucht werden, durch Abbau und Isolierung der Bruchstücke die Konstitution zu beweisen.

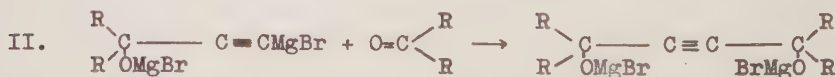
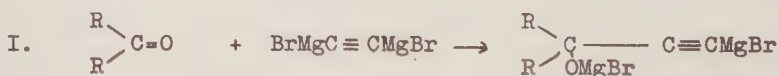
A. THEORETISCHER TEIL

1) Darstellung symmetrischer Acetylen-*f*-glykole

Das allgemeine Verfahren, um symmetrische Acetylen-*f*-glykole der Formel



darzustellen, beruht auf der Umsetzung von Acetylen und seinen Homologen mit Aldehyden und Ketonen. Die am längsten bekannte Methode von J. Jozitsch ⁸⁾ bedient sich dazu der Grignardverbindung des Acetylens, des Acetylenbismagnesiumbromids, das nach A. Wohl und B. Mylo ⁹⁾ durch Überleiten von Acetylen über Äthylmagnesiumbromid dargestellt werden kann. Das Acetylenbismagnesiumbromid wird **nunmehr** mit Aldehyden oder Ketonen umgesetzt. Diese Reaktion verläuft nach den Arbeiten von J. Salkind und M. Labuzow ¹⁰⁾ nach folgendem Schema in zwei Stufen:

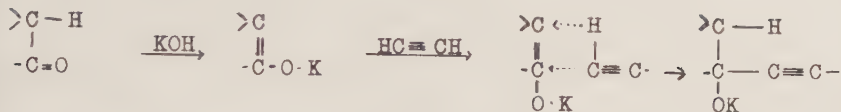


wobei - I - bei Einhaltung bestimmter Bedingungen unter Umständen als Hauptprodukt entstehen kann.

Eine andere Methode fand A. Favorski ¹¹⁾ bereits vor 50 Jahren. Sie beruht darauf, daß man Acetylenkohlenwasserstoffe mit Carbonylverbindungen zur Umsetzung bringen kann, wenn man sie in einem indifferenten Lösungsmittel bei Gegenwart von feinverteiltem, weitgehend wasserfreien Ätzkali aufeinander einwirken läßt.

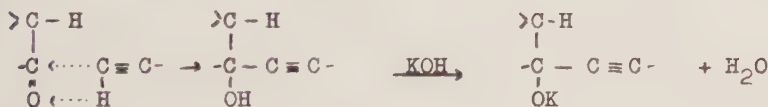
Diese Methode wird aber erst seit neuerer Zeit präparativ für die Darstellung von Acetylen-*f*-glykolen verwendet. Man nahm dabei zunächst an, daß die Reaktion nur mit enolisier-

baren Ketonen nach folgendem Schema



verläuft, da als Reaktionprodukt immer die Dikaliumverbindung und nicht das freie Acetylglykol erscheint.

L. Kasarjan ¹²⁾ konnte aber zeigen, daß diese Umsetzung auch mit nicht enolisierbaren Ketonen in verhältnismäßig guten Ausbeuten erfolgt. Er nimmt daher an, daß der Reaktionsmechanismus ganz allgemein nicht über die Enolform der Ketone verläuft, sondern daß sich das Acetylen an die Doppelbindung der Carbonylgruppen anlagert



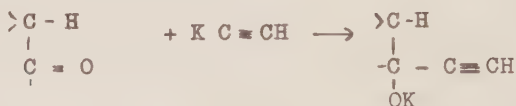
und erst dann das primär entstehende freie Glykol mit dem Kaliumhydroxyd unter Wasserabspaltung und Bildung der Dikaliumverbindung reagiert.

Nach unseren Beobachtungen ist die Methode nach A. Favorski aber nur bei solchen Carbonylverbindungen anwendbar, bei denen das anwesende Ätzkali keine Umlagerungen bewirken kann.

E. Bergmann und M. Sulzbacher ¹³⁾ erklären dagegen den Reaktionsablauf folgendermaßen: Nach ihrer Ansicht bildet sich aus dem Acetylen und dem Kaliumhydroxyd zunächst die Monokaliumverbindung des Acetylen, da einmal mehr Acetylen adsorbiert wird als das Lösungsmittel normalerweise aufnehmen kann, zum anderen aber bei nachträglichem Einleiten von Kohlendioxyd die Kaliumsalze der Propiolsäure und der Acetylendicarbonsäure gebildet werden. Die Monokaliumverbindung des Acetylen reagiert nun mit Carbonylverbindungen zu den entsprechenden Acetylen-carbinolen bzw. -glykolen. Die genannten Autoren zeigten weiterhin, daß die Art des Lösungsmittels auf den Reaktionsablauf einen großen Einfluß ausübt. Besonders gute Ausbeuten erhielten sie, wenn Lösungsmittel ver-

wendet wurden, die das System $-\ddot{O}\ddot{C}O-$ oder $-\ddot{O}\ddot{C}\ddot{C}O-$ enthielten, wie Acetale oder Glykoldialkyläther. Sie erklären das damit, daß wahrscheinlich das Kaliumhydroxyd mit den Sauerstoffatomen der Acetale bzw. Glykoldialkyläther eine lockere Additionsverbindung bildet, die besonders befähigt ist, mit dem Acetylen unter Bildung der Monokaliumverbindung zu reagieren.

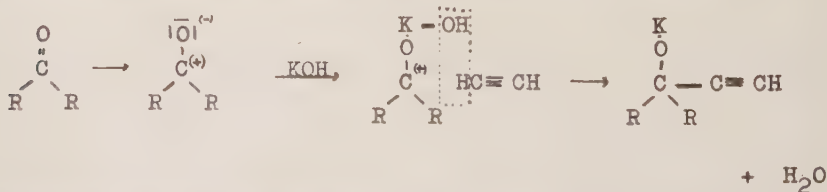
In diesem Falle würde sich also die Monokaliumverbindung des Acetylens an die Carbonylgruppe anlagern und die Kaliumverbindung des Glykols bilden.



Man könnte aber auch folgenden Reaktionsmechanismus in Betracht ziehen: Das Kaliumhydroxyd lagert sich zunächst an die Carbonylverbindung an, und die so hydratisierte Form des Ketons reagiert mit dem Acetylen nunmehr unter Wasserabspaltung:



Ob nun aber die hydratisierte oder die polarisierte Form der Carbonylverbindung reagiert, ist offen. Es handelt sich jedenfalls im Prinzip um den gleichen Reaktionsmechanismus:



Wahrscheinlich spielen bei dieser Reaktion auch noch nicht geklärte katalytische Einflüsse eine bedeutende Rolle, denn nach den Untersuchungen von A. D. Petrow und A. K. Mikhaïlowa¹⁴⁾ ist reines Kaliumhydroxyd zu diesen Synthesen nicht zu verwenden, es müssen Spuren von Eisen (0,04 - 0,1 %) zu

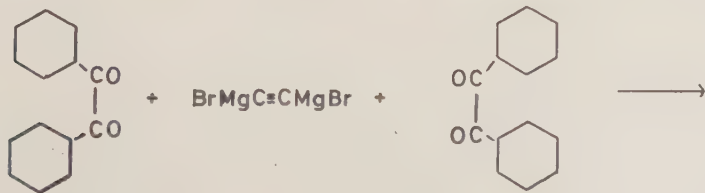
vorhanden sein.

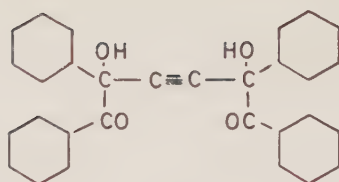
Im Gegensatz zu A. Favorski ¹¹⁾ ist nach E. Bergmann ¹⁵⁾ die absolute Wasserfreiheit nicht erforderlich, besonders, wenn man mehr als die doppelte Menge des berechneten Kaliumhydroxyds anwendet. Das überschüssige Kaliumhydroxyd soll hierbei das bei der Reaktion entstehende Wasser binden.

Es gibt auch noch einige andere Verfahren zur Darstellung von Acetylen- β -glykolen, wie die Umsetzung von Carbonylverbindungen mit Mono- und Dimetallacetyliden. Besondere Bedeutung kommt heute dem Reppe - Verfahren, der sog. Äthinylierung, zu. Auf nähere Einzelheiten soll hier nicht eingegangen werden, da diese Verfahren für uns nicht in Betracht kamen.

2) Darstellung des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiols-(1,4)

Versuche von H. Fiebelmann und K. Sasse ¹⁶⁾, das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) nach der Methode von Favorski aus Benzil und Acetylen mittels Ätzkali und absol. Äther herzustellen, mißlingen. Ebenso hatten wir bei unseren Versuchen, wobei wir absol. Methylal statt dem Äther verwendeten, keinen Erfolg. In allen Fällen reagierte das vorhandene freie Ätzkali mit dem Benzil unter Bildung von Benzilsäure. Wir mußten daher bei der Darstellung des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiols-(1,4) (I) zunächst nach der von H. Kleinfeller und F. Eckert ¹⁾ angegebenen Vorschrift arbeiten. Bei der Umsetzung von Benzil mit Acetylenbismagnesiumbromid reagiert letzteres mit nur je einer Carbonylgruppe von zwei Mol Benzil unter Entstehung des gewünschten Glykols. Versuche, durch Anwendung der berechneten Mengen der Reaktionspartner die Mono-acetylenverbindung des Benzils, das 1-Phenyl-1-benzoyl-propin-2-ol-(1) darzustellen, waren sämtlich erfolglos.





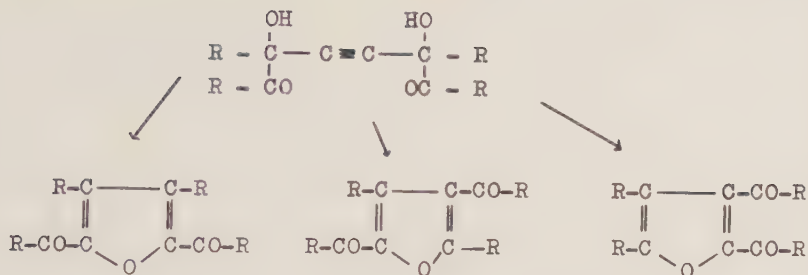
(I)

Wir erhielten dieses Glykol immer nur in sehr geringen Ausbeuten, die je nachdem von 0 - 13 % schwankten. Die Ursachen für diese schlechten Ergebnisse können wir nur vermuten. Es kann durchaus sein, daß das Benzil mit beiden Carbonylgruppen reagiert, und daß das entstandene Reaktionsprodukt mit weiteren Molekülen Benzil zu höher molekularen Verbindungen kondensiert, worauf das als zähe Schmiere anfallende Reaktionsgemisch hinweist. Andererseits kann aber auch die Nichteinheitlichkeit der Grignardverbindung des Acetylen dafür verantwortlich sein. Nach Literaturangaben entsteht beim Umsatz von Alkylmagnesiumverbindungen mit Acetylen das Acetylenbismagnesiumbromid ¹⁷⁾, während sich die Mono-magnesiumverbindung ¹⁸⁾ nur unter bestimmten Bedingungen bilden soll. Andere Autoren ¹⁹⁾ stellten jedoch fest, daß Mono- und Bismagnesiumverbindung des Acetylen nebeneinander entstehen. Nach den bisherigen Angaben vermittelt jedenfalls die Literatur hierüber kein eindeutiges Bild.

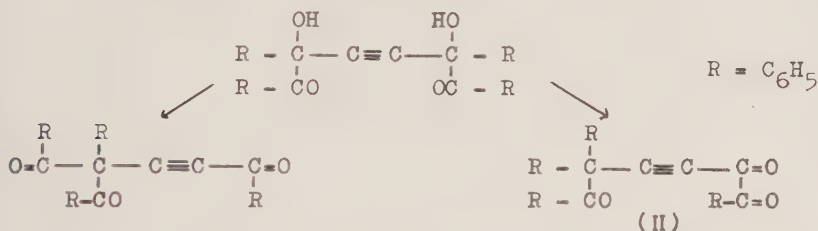
Die Gewinnung dieses Acetylenglykols wurde noch dadurch erschwert, daß das Glykol aus den erhaltenen Schmieren meist sehr zögernd und oft erst im Verlauf von vielen Tagen auskristallisierte.

Wie schon eingangs erwähnt, erhielten H. Kleinfeller und F. Eckert bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure oder Brom in Eisessig bzw. Chloroform auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) eine gelbe, bei 212° schmelzende Substanz, die nach der Bruttoformel $C_{30}H_{20}O_3$ durch Dehydratisierung entstanden ist. Von den für dieses Dehydratisierungsprodukt strukturellen Möglichkeiten

1. die Bildung von Furanderivaten, die durch Gruppenwanderung unter Verlagerung der dreifachen Bindung zustande kamen,

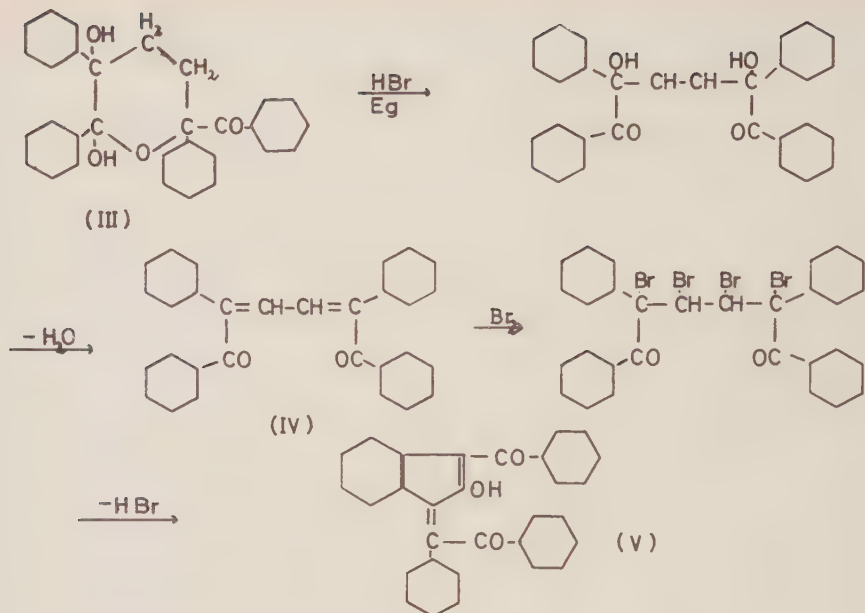


2. die Umlagerung unter Erhaltung der dreifachen Bindung, eine Art Pinakolinumlagerung



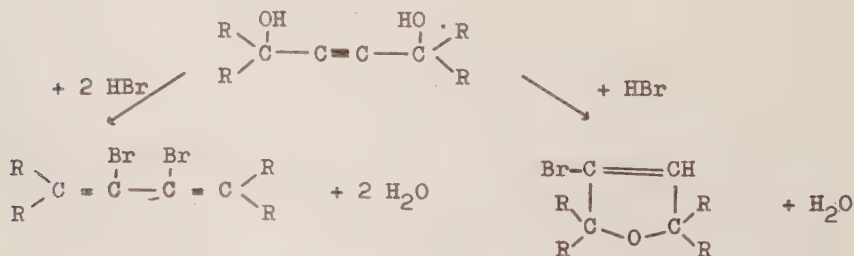
zieht H. Kleinfeller die letztere vor. Er gibt seinem Dehydratisierungsprodukt die Formel eines 1,2,2,6-Tetraphenylhexin-(3)-trions-(1,5,6) (II).

Nachdem bereits H. Fiebelmann und J. Ribka²⁾ die von H. Kleinfeller vorgeschlagene Formel anzweifelte, denn die Bildung einer Dreifachbindung bei der Einwirkung von Brom auf das dimere Methylen-desoxybenzoin schien ziemlich unwahrscheinlich, gelang H. Fiebelmann und F. Meisel³⁾ die Isolierung einer Zwischenverbindung, die sie durch Einwirkung von katalytischen Mengen Bromwasserstoff auf das in siedendem Eisessig gelöste 5,6-Dihydroxy-2,5,6-triphenyl-2-benzoyl-tetrahydropyran (III) als eine fast farblose, bei 126° schmelzende Verbindung erhielten. Für dieses Produkt nahmen sie aufgrund einer Analyse die Konstitution eines 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadiens-(1,3) (IV) an, welches durch Ringöffnung und Wasserabspaltung aus dem Tetrahydropyran-derivat entstanden sein soll. Durch Einwirkung von Brom in Eisessig erhielten sie in guter Ausbeute die gelbe Kleinfeller'sche Verbindung. Sie nehmen dafür folgenden Reaktionsablauf an:



und schlugen für die gelbe Kleinfeller'sche Verbindung die Konstitution eines 1-(Phenyl-benzoyl)-methylen-2-hydroxy-3-benzoyl-indens (V) vor.

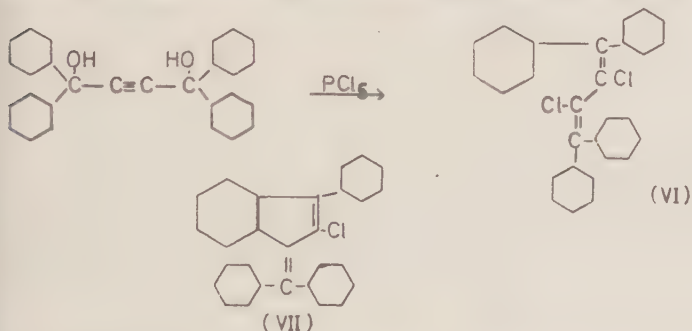
Einen Beweis für die vorgeschlagene Formel sahen sie darin, daß nach den Arbeiten von J. Salkind und A. Kruglow ⁴⁾ bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Acetylen-*p*-glykole einerseits bromierte Dihydrofuranerivate, andererseits 2,3-Dibrombutadienderivate entstehen:



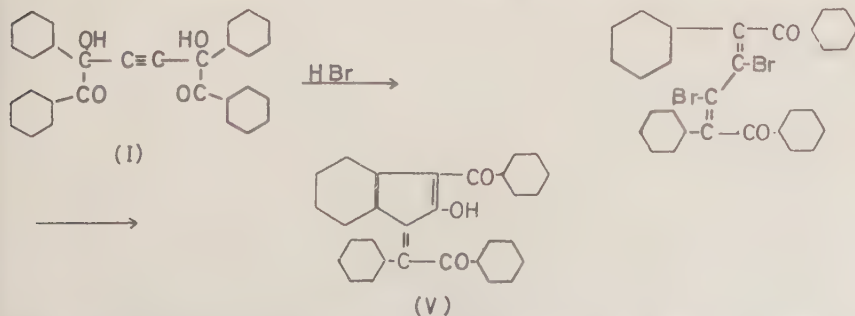
Darauf deuten auch die Ergebnisse, die G. Dupont ⁵⁾ bei der Oxydation der Acetylen-*p*-glykole erhielt. Aufgrund dieser Versuche nahm nun W. Krestinski ²⁰⁾ an, daß die in Lösung be-

findlichen Acetylen- γ -glykole in einem Tautomeriegleichgewicht vorliegen.

Einen weiteren Beweis erbrachten die Arbeiten von H. Wieland und H. Kloss ⁶⁾. Diese erhielten bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das 1,1,4,4-Tetraphenyl-butindiol-(1,4) das 1-Diphenyl-methylen-2-chlor-3-phenyl-inden (VII), aus dem sie durch Behandeln mit Jodwasserstoff das 1-Diphenyl-methylen-3-phenyl-inden erhielten, das schon von K. Brand und W. Berlin ²¹⁾ auf einem anderen Wege dargestellt worden war. H. Wieland und H. Kloss nehmen hierbei zunächst eine Isomerisierung an, wobei das 2,3-Dichlor-1,1,4,4-tetraphenyl-butadien-(1,3) (VI) als Zwischenprodukt auftreten soll, das dann unter Chlorwasserstoffabspaltung in das Indenderivat übergeht:



H. Fiebelmann und F. Meisel glaubten nun, die Entstehung der gelben Kleinfeller'schen Verbindung aus dem 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) in analoger Weise deuten zu können:



Wenngleich sich nach diesem Reaktionsschema die Bildung der Kleinfeller'schen Verbindung in einfacher Weise erklären ließ.

so blieb doch die Frage der tatsächlichen Konstitution weiterhin ungeklärt.

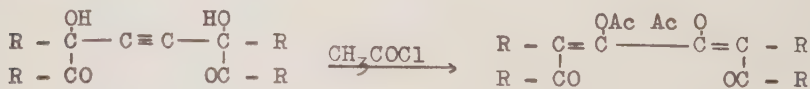
Wir versuchten daher, vom 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) ausgehend, eine definierte Zwischenverbindung zu erhalten und auch konstitutionsmäßig aufzuklären. Am einfachsten erschien uns die Veresterung der beiden tertiären Hydroxylgruppen mit Acetylierungsmitteln, besonders, nachdem H. Fießelmann und K. Sasse ²²⁾ gezeigt hatten, daß bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Acetylen- γ -glykole immer die Acetylprodukte der isomeren Butadienderivate gebildet wurden, während bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Keten die normalen Diacetate entstanden. Nach diesen Ergebnissen war es natürlich für uns von besonderem Interesse, ob das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) in ähnlicher Weise reagiert.

3) Darstellung und Reaktionen des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-2,3-diacetoxy-butadiens-(1,3)

31) Einwirkung von Acetylierungsmitteln auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4)

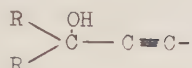
311) Umsatz mit Acetylchlorid

Nach den oben erwähnten Ergebnissen von H. Fießelmann und K. Sasse, mußten wir bei der Einwirkung von Acetylchlorid mit der Entstehung des isomeren Diacetoxybutadienderivates rechnen:



Andererseits zeigten aber K. H. Meyer und K. Schuster ²³⁾, daß bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Äthynylcarbinole eine Umlagerung in ungesättigte Ketone erfolgen kann. Sie nehmen an, daß sowohl die Phenylgruppen als auch die Hydroxyl-

gruppen in der Gruppierung



zu Wanderungen über die C-C-Dreifachbindung veranlaßt werden können.

Bei der Umsetzung des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiole-(1,4) mit Acetylchlorid erhielten wir ein Acetylierungsprodukt in Form farbloser Kristalle vom Schmelzpunkt 194°, das sich nach der Analyse als ein Diacetat erwies. Dieses Ergebnis zeigte uns zunächst eines, daß eine Umlagerung nach "Meyer-Schuster" nicht eingetreten sein kann. Allerdings war eine Entscheidung, um welche Form des Diacetates es sich handelt, so nicht zu fällen.

312) Umsatz mit Essigsäureanhydrid

Bei der Umsetzung mit Essigsäureanhydrid erhielten wir das gleiche, bei 194° schmelzende Diacetat wie bei der Umsetzung mit Acetylchlorid. Versuche, ein Monoacetat, wie es J. Sal-kind und S. Bataev²⁴⁾ bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das 1,1,4,4-Tetraphenyl-butindiol-(1,4) erhielten, zu isolieren, hatten keinen Erfolg.

313) Umsatz mit Keten

Nach den bisherigen Erfahrungen beim Arbeiten mit Keten war eine Umlagerung sehr unwahrscheinlich. Wir konnten also erwarten, daß normale Acetylierung unter Bildung des Mono- oder Diacetates stattfindet.

Bei der Einwirkung von Keten auf eine Chloroform-Lösung des Acetylglykols unter Zusatz von etwas p-Toluolsulfosäure als Katalysator konnten wir feststellen, daß bei kurzfristigem Einleiten -15 Minuten- überhaupt kein Umsatz erfolgte. Erst nach 75-minütigem Einleiten von Keten erhielten wir ein Produkt, das nach dem Umkristallisieren aus Ligroin oder viel Alkohol einen Schmelzpunkt von 194° zeigte. Es erwies sich im Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identisch

mit den bei der Acetylierung mittels Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid erhaltenen Diacetaten.

Das Überraschende war, daß wir beim Umsatz sowohl mit Acetylchlorid als auch mit Keten das gleiche Diacetat erhielten. Es konnten hier zwei Möglichkeiten diskutiert werden: Entweder hat bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) keine Umlagerung in die isomere Butadienform stattgefunden, da bei der Einwirkung von Keten normalerweise eine Umlagerung unwahrscheinlich ist, oder bei der Einwirkung von Keten fand entgegen den bisherigen Erfahrungen eine Umlagerung statt. Da aber diese Annahme wenig Wahrscheinlichkeit besitzt, glauben wir, daß das Acetylglykol in Lösung in einem Gleichgewicht zwischen der Butin- und Butadienform vorliegt, und daß eine dieser Formen bevorzugt mit allen drei Acetylierungsmitteln reagiert. Diese Feststellung konnten wir auch im Verlauf unserer weiteren Arbeit beobachten. Wir fanden nämlich, daß sich das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) in Lösung sehr leicht in die tautomere Butadienform umlagert, und zwar nur bei Anwesenheit von H^+ -Ionen, während im alkalischen Medium nur die Butinform vorliegt.

Mit dieser, erst im weiteren Verlauf der Arbeit gewonnenen Erkenntnis können wir nun auch die Bildung des gleichen Diacetates bei der Umsetzung mit Keten erklären.

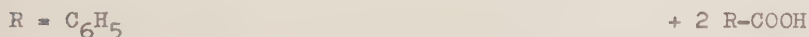
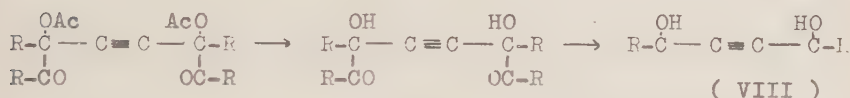
Die Verwendung von p-Toluolsulfosäure als Katalysator sowie die, wenn auch geringfügige, Zersetzung des Chloroforms durch das Licht lieferten die für die Umlagerung des Acetylglykols notwendigen H^+ -Ionen. Naturgemäß war deren Konzentration hierbei sehr gering; darauf deutet vor allem die notwendige lange Einleitungszeit hin.

Diese Annahme konnten wir dadurch beweisen, daß wir bei der Verwendung von absolutem Benzol als Lösungsmittel sowie von Harnstoff als Katalysator auch bei 90-minütigem Einleiten von Keten kein Diacetat erhalten konnten. Wir gewannen das eingesetzte Butindiol quantitativ zurück.

32) Verseifungsversuche mit dem 2,3-Diacetoxy-1,4-diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3)

Da wir in allen drei Fällen im Gegensatz zu den Arbeiten von H. Fießelmann und K. Sasse ²²⁾ das gleiche Diacetat erhielten, konnten wir keine Entscheidung über die beiden möglichen isomeren Formen treffen. Wir versuchten daher, durch Verseifung einen Einblick in die Lage der Acetylgruppen zu erhalten.

Bei Vorliegen des normalen Diacetates müßten wir bei der Verseifung entweder das Ausgangsprodukt zurückerhalten, oder bei gleichzeitiger Abspaltung der beiden Benzoylgruppen das 1,4-Diphenyl-butindiol-(1,4) (VIII) isolieren können.



Wir konnten aber weder das eine noch das andere Verseifungsprodukt erhalten, denn das Diacetat erwies sich sowohl verdünnten Laugen als auch verdünnten Säuren gegenüber als äußerst stabil. In allen Fällen gewannen wir das eingesetzte Diacetat fast quantitativ zurück.

Erst der Einsatz von konzentrierter Lauge führte zu einem Erfolg. Beim Versetzen des Diacetates mit konzentrierter methylalkoholischer Kalilauge färbte sich die Mischung sofort orangerot. Nach einigen Stunden Stehens bei Raumtemperatur konnte eine Abscheidung von glänzenden Blättchen beobachtet werden. Wir ließen die Mischung nun noch 24 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Nunmehr wurde mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert. Dabei schlug die Farbe von orangerot nach gelb um, und ein gelber breiartiger Niederschlag fiel aus, der sich aber bei Zusatz von Wasser auflöste. Nach dem Abfiltrieren der ausgeschiedenen harzigen Anteile wurde die Lösung ausgeäthert und die schwachgelbe Ätherschicht zweimal mit Bicarbonatlösung gewaschen. Aus dieser erhielten wir nach dem

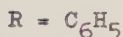
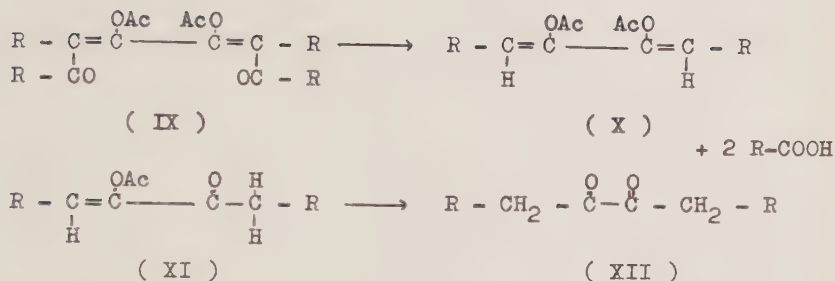
Ansäuern und Aufarbeiten glänzende Blättchen, die sich bei 100° im Vakuum leicht sublimieren ließen, einen Schmelzpunkt von 121° zeigten und als Benzoesäure identifiziert wurden.

Aus der gelben ätherischen Lösung gewannen wir nach dem Abdestillieren des Äthers eine geringe Menge eines gelben Öles, das mit methanolischer Eisen-III-chlorid-Lösung eine intensive bordeauxrote Färbung gab; mit o-Phenylendiamin erhielten wir ein Chinoxalinderivat in Form farbloser Blättchen vom Schmelzpunkt 117° , mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin bei 218° schmelzende orangefarbene Stäbchen, deren Analyse die Werte für ein Mono-2,4-dinitrophenyl-hydrazon ergab. Aufgrund dieser Reaktionen konnten wir das Verseifungsprodukt als das 1,4-Diphenyl-butan-dion-(2,3) identifizieren. Dieses wurde erstmals von P. Ruggli und P. Zeller ²⁵⁾ beschrieben. Sie erhielten es durch vorsichtige Oxydation des Diphenyl-acetoin's mit Kupfer-II-acetat in heißer 60%iger Essigsäure. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol isolierten sie es als gelbe Verbindung vom Schmelzpunkt 91° , der sie die Diketon-Form zuordneten, während sie für das aus Benzol umkristallisierte farblose Produkt vom Schmelzpunkt $93,6^{\circ}$ die Dienol-Form annahmen. Beide Formen geben in Lösung mit Eisen-III-chlorid eine bordeauxrote Färbung.

Das 1,4-Diphenyl-butan-dion-(2,3) ist äußerst unbeständig; es ist besonders gegen Alkali, Oxydationsmittel und auch Luft sehr empfindlich.

Die Entstehung dieses Diketons aus dem Diacetat des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiols-(1,4) ist nur möglich bei Vorliegen des Diacetates als 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-2,3-diacetoxy-butadien-(1,3) (IX) und ist folgendermaßen zu erklären:

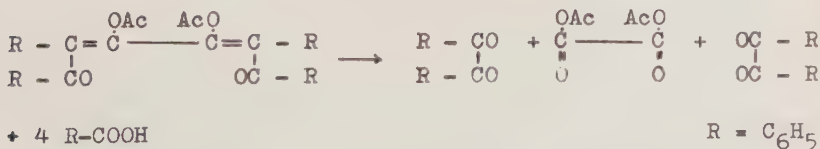
Nach der Abspaltung der Benzoylgruppen ist mit einer weitergehenden Verseifung des als Primärprodukt entstehenden 1,4-Diphenyl-2,3-diacetoxy-butadiens-(1,3) (X) über das als Zwischenprodukt wahrscheinlich gebildete Monoenolacetat des 1,4-Diphenyl-butan-dions-(2,3) (XI) zum 1,4-Diphenyl-butan-dion-(2,3) (XII) zu rechnen.



Durch die Übereinstimmung der Schmelzpunkte des Chinoxalin-derivates, der Analysenwerte des 2,4-Dinitro-phenylhydrazons sowie der Reaktion mit Eisen-III-chlorid dürfte der Beweis geliefert sein, daß bei der Verseifung neben Benzoesäure das 1,4-Diphenyl-butandion-(2,3) entstanden ist. Dies ist aber nur dann möglich, wenn das durch Acetylierung des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiols-(1,4) gebildete Diacetat die Konstitution eines 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-2,3-diacetoxy-butadiens-(1,3) besitzt.

33) Oxydationsversuche mit dem 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-2,3-diacetoxy-butadien-(1,3)

Da durch die Verseifungsversuche die Konstitution des Diacetates geklärt werden konnte, hatten wir bei der Oxydation in erster Linie mit Benzil und bei weiterem Abbau mit Benzoesäure zu rechnen.



Bei der wie üblich durchgeführten Kaliumpermanganat-Oxydation des Diacetates in Aceton auf dem siedenden Wasserbad blieben

die Oxydationsversuche praktisch ohne Erfolg. Erst bei Verwendung von Chromsäure in Eisessig erhielten wir fast quantitativ die nach der Reaktionsbilanz zu erwartende Benzoesäure. Wir können das nur so erklären, daß das zunächst gebildete Benzil durch überschüssige Chromsäure weiter zu Benzoesäure oxydiert wurde.

Das Auffinden der nach der Reaktionsbilanz erwarteten Menge Benzoesäure ergänzt in wertvoller Weise die bei der Verseifung des Diacetates erhaltenen Ergebnisse.

Als nächstes versuchten wir nunmehr die Überführung des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-2,3-diacetoxy-butadiens-(1,3) in die gelbe Kleinfeller'sche Verbindung.

34) Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf das in siedendem Eisessig gelöste 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-2,3-diacetoxy-butadien-(1,3)

Nach dem auf Seite 10 formulierten Reaktionsschema glaubten H. Fießelmann und F. Meisel ³⁾, die Entstehung der gelben Kleinfeller'schen Verbindung vom dimeren Methylenendesoxybenzoin ausgehend über das von ihnen als Zwischenprodukt isolierte 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3) erklären zu können. Das gleiche Zwischenprodukt nahmen sie auch bei der Bildung der gelben Verbindung durch Einwirkung von Bromwasserstoff in Eisessig auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) an. Trifft diese Annahme zu, dann mußte es auch möglich sein, aus dem Diacetat, für das die Butadien-Form bewiesen ist, durch Einwirkung von Bromwasserstoff in Eisessig den gleichen gelben Körper zu erhalten. Damit wäre der zweite Beweis geliefert, daß die von H. Kleinfeller vorgeschlagene Formel eines 1,2,2,6-Tetraphenyl-hexin-(3)-(1,2,5)-trions unwahrscheinlich ist.

Tatsächlich erhielten wir bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf das in siedendem Eisessig gelöste Diacetat nach längerem Kochen ein einheitliches gelbes Produkt, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 213° zeigte. Nach H. Kleinfeller lagert sich der gelbe Körper beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure

in eine farblose isomere Verbindung unbekannter Konstitution vom Schmelzpunkt 230° um.

Wir erhielten mit unserem gelben Produkt beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure ebenfalls eine farblose Verbindung vom Schmelzpunkt 229° . Damit dürfte die Identität unserer gelben Verbindung mit der von Kleinfeller beschriebenen gesichert sein.

Nach diesen Ergebnissen konnte zunächst kein Zweifel daran sein, daß die von H. Fießelmann und F. Meisel ³⁾ für das gelbe Kleinfeller'sche Produkt vorgeschlagene Formel eines 1-(Phenyl-benzoyl-methylen-2-hydroxy-3-benzoyl-indens seine Richtigkeit hat.

Nachdem wir bei der Einwirkung von Acetylierungsmitteln auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) den Beweis erbringen konnten, daß die Acetylierung unter Umlagerung in die isomere Diacetoxybutadienform stattfindet, wollten wir in den folgenden Versuchen durch verschiedene Umsetzungen das Reaktionsverhalten des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiols-(1,4) studieren.

4) Reaktionen mit dem 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4)

41) Versuche mit Oxydationsmitteln

Der oxydative Abbau von Acetylen- β -glykolen mit Kaliumpermanganat, Chromsäure oder Wasserstoffperoxyd führt im Normalfall zu einer Aufspaltung der Dreifachbindung unter Bildung der entsprechenden Säuren und Ketone. Nach A. J. Lebedewa und A. T. Mishnina ²⁶⁾ hängen die Ausbeuten der jeweiligen Oxydationsprodukte stark von der Natur der Substituenten ab, so daß diese Methode, die bei tertiären Acetylenalkoholen zur Strukturbestimmung verwandt werden kann, bei Anwendung auf Acetylen- β -glykole nicht eindeutig ist. In einigen Fällen wurde bei unvollständiger Oxydation hierbei auch α -Diketone erhalten.

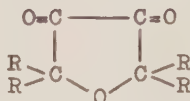
T. J. Tennikowa und P. A. Tichomelow ²⁷⁾ erhielten mit

der Oxydation des 1,1,4,4-Tetra-p-tolyl-butindiols-(1,4) (XIIIa) mit Chromsäure in 90%igem Eisessig unter Kühlung ein himbeerrotes Diketotetrahydrofuran-derivat, das 2,2,5,5-Tetra-p-tolyl-3,4-diketo-tetrahydrofuran (XIVa).

In analoger Weise bekamen P. A. Tichomolow und A. J. Drushinin ²⁸⁾ aus dem 1,1,4,4-Tetra-phenylbutindiol-(1,4) (XIIIb) mit Chromsäure in 95%igem Eisessig das ebenfalls himbeerrote 2,2,5,5-Tetraphenyl-3,4-diketo-tetrahydrofuran (XIVb).



(XIII a, b)



(XIV a, b)

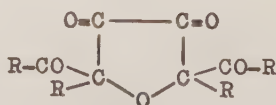
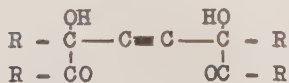
XIII a, R = p-CH₃ C₆H₅

XIV a, R = C₆H₅

Da die Konstitution des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiols-(1,4) von H. Kleinfeller und F. Eckert ¹⁾ durch Alkalispaltung zum 1,4-Diphenyl-butindiol-(1,4) sichergestellt wurde, war ein oxydativer Abbau für uns ohne Interesse. Wir versuchten vielmehr, durch vorsichtige Oxydation zu einem α-Diketon zu gelangen.

411) mit Chromsäure in Eisessig

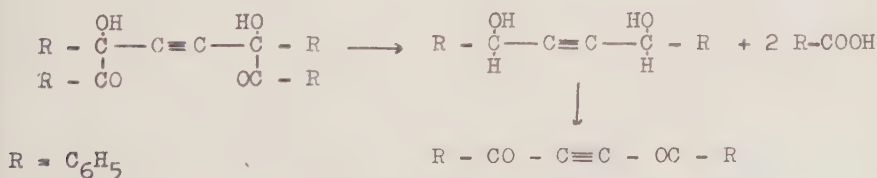
Wir führten den Versuch in ähnlicher Weise, wie ihn T. J. Temnikowa und P. A. Tichomolow ²⁷⁾ beschrieben, mit Chromsäure in 90%igem Eisessig unter Kühlung durch. Neben der erwarteten Entstehung des 2,5-Diphenyl-2,5-dibenzoyl-3,4-diketotetrahydrofurans (XV) war aber auch noch mit einem eventuellen oxydativen Abbau zu rechnen.



R = C₆H₅

(XV)

Nach dem Aufarbeiten erhielten wir neben Benzoesäure schwach gelbliche Blättchen vom Schmelzpunkt $111 - 112^{\circ}$. Die Analyse wies auf eine Verbindung von der Bruttoformel $C_{16}H_{10}O_2$ hin. Nach diesen Ergebnissen konnte es sich dabei nur um das Dibenzoylacetylen handeln. G. Dupont ²⁹⁾ beschreibt ein Phenylhydrazinderivat des Dibenzoylacetylens, das $\Delta(\Delta(\text{oder } \beta)\text{-Phenylhydrazino})-\Delta, \beta\text{-dibenzoyläthylen}$ vom Schmelzpunkt 160° (Z). Wir erhielten bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf die in Benzin gelöste Substanz ebenfalls eine in feinen gelben Spießen anfallende Verbindung vom Schmelzpunkt 159° . Die von G. Dupont bei der Zugabe von Phenylhydrazin beschriebene karminrote Färbung der Lösung beobachteten wir ebenfalls. Damit dürfte sicher sein, daß bei der Einwirkung von Chromsäure in Eisessig auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) neben Benzoesäure das Dibenzoylacetylen entsteht. Die Bildung des letzteren muß sich in zwei Stufen vollziehen. In der 1. Stufe müssen die Benzoylgruppen als Benzoesäure abgespalten werden. Die im Überschuss vorhandene Chromsäure oxydiert dann das als Zwischenprodukt entstehende 1,4-Diphenyl-butindiol-(1,4) zu Dibenzoylacetylen.



Die Oxydation des 1,4-Diphenyl-butindiols-(1,4) mit Chromsäure in Eisessig zum Dibenzoylacetylen beschrieb erstmals G. Dupont ³⁰⁾. Das gleiche Ergebnis erhielten A. J. Nogaideli, K. Zisskarischwili und A. Beschidse ³¹⁾ bei der Oxydation Kaliumbichromat in schwefelsaurer Lösung.

412) mit Kaliumbichromat in schwefelsaurer Lösung

Hierbei rechneten wir nach dem obigen Ergebnis von vornherein mit der Bildung des Dibenzoylacetylens. Wegen der

schlechten Löslichkeit des Acetylglykols in Äther nahmen wir Dioxan als Lösungsmittel. Die Zugabe der schwefelsauren Kaliumbichromatlösung erfolgte portionsweise innerhalb einer Stunde. Dabei wurde die Reaktionstemperatur mittels Kühlung unterhalb 30°C gehalten. Nach den Aufarbeiten erhielten wir neben Benzoesäure ebenfalls schwach gelbliche Blättchen vom Schmelzpunkt $111 - 112^{\circ}$, die durch Mischschmelzpunkt als Dibenzoylacetylen identifiziert wurden.

413) mit Salpetersäure in Eisessig

Bei der Oxydation des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) mit einer Mischung von 7 Teilen Eisessig und 3 Teilen Salpetersäure erhielten wir nach gelindem Erhitzen ebenfalls neben Benzoesäure Dibenzoylacetylen.

Das Ergebnis der unter milden Bedingungen durchgeführten Oxydationsversuche ist in allen drei Fällen statt des erwarteten α -Diketons die Bildung des Dibenzoylacetylens. Das deutet aber auch darauf hin, daß die Benzoylgruppen im Molekül nicht sehr fest gebunden sind.

42) Einwirkung von Halogenverbindungen auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4)

Nach den Arbeiten von J. Salkind und A. Kruglow⁴⁾, sowie M. Krestinski²⁰⁾, ist ein Ersatz der Hydroxylgruppen in den Acetylen- γ -glykolen durch Halogen nicht möglich. Vielmehr findet bei der Einwirkung von Halogenierungsmitteln eine Umlagerung zur isomeren Butadienform und Bildung der entsprechenden 2,3-Dihalogen-butadienderivate statt. Daneben bilden sich aber unter gleichzeitiger Wasserabspaltung und Ringschluß Dihydrofuranerivate. Die Bevorzugung der einen oder anderen Reaktionsrichtung hängt von der Natur der Substituenten ab.

H. Kleinfeller und F. Eckert¹⁾ erhielten bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure und auch Brom auf das in Eisessig gelöste 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) die gelbe, bei 213° schmelzende Verbindung. Ein halogenhaltiges Zwischenprodukt konnten sie nicht isolieren. Da die

Entstehung der gelben Verbindung nach unseren bisherigen Ergebnissen aber über ein Butadienderivat als Zwischenstufe verlaufen muß, versuchten wir, durch Einhaltung bestimmter Bedingungen dieses Zwischenprodukt bei der Einwirkung von Halogenierungsmitteln auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) zu fassen.

421) Einwirkung von Bromwasserstoffsäure in der Kälte

Da die Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren in der Wärme direkt zum gelben Kleinfeller'schen Produkt führt, versuchten wir, durch Umsetzung in der Kälte zu einem halogenhaltigen Zwischenprodukt zu gelangen.

Die Einwirkung eines Gemisches von Eisessig und Bromwasserstoffsäure im Verhältnis 5 : 3 auf das in absolutem Äther suspendierte Acetylglykol unter kräftigem Rühren und Eiskühlung führte zu keinem Ergebnis. Nach der Aufarbeitung erhielten wir das eingesetzte Glykol quantitativ zurück. Versuche mit geänderten Eisessig/Bromwasserstoffsäure-Verhältnissen blieben unter sonst gleichen Bedingungen auch ohne Erfolg. Das gleiche Ergebnis zeitigten bei Raumtemperatur durchgeführte Versuche. Bei Verwendung von Dioxan, in dem sich das Acetylglykol gut löst, erhielten wir ebenfalls in allen Fällen das eingesetzte Acetylglykol zurück.

Führte man den gleichen Umsatz in der Wärme durch, so erhielt man, wie schon H. Kleinfeller und F. Eckert, direkt die gelbe, bei 213° schmelzende Verbindung in Ausbeuten von rund 86 %.

Da die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) in allen Fällen negativ verlief, versuchten wir in den folgenden Umsetzungen, durch Einwirkung stärkerer Halogenierungsmittel, wie den Phosphorhalogeniden, zu einer halogenhaltigen Zwischenverbindung zu gelangen.

42) Einwirkung von Phosphorpentachlorid

H. Wieland und H. Kloss ⁶⁾ erhielten bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das 1,1,4,4-Tetraphenyl-butin-

diol-(1,4) das 1-Diphenyl-methylen-2-chlor-3-phenyl-inden (VII), aus dem sie durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure das 1-Diphenyl-methylen-3-phenyl-inden gewannen. Für die Bildung dieses Indenderivates nahmen die oben genannten Autoren als erste Stufe eine Umlagerung des Butindiols in die isomere Butadienform an. Die Bildung dieser Butadienform konnten wir bei der Acetylierung des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiols-(1,4) durch Abbau beweisen. Wir hofften daher, bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid das 2,3-Dichlor-butadien-derivat des Acetylenglykols zu erhalten, und aus diesem durch Reduktion die gelbe Kleinfeller'sche Verbindung. Damit wäre wieder ein Beweis geliefert, daß der von H. Fießelmann und F. Meisel ³⁾ vorgeschlagene Reaktionsmechanismus (Seite 10) richtig ist. Wir führten den Umsatz mit Phosphorpentachlorid unter Eiskühlung in absolutem Chloroform durch. Nach dem Zersetzen und Aufarbeiten isolierten wir zunächst gelbe halogenhaltige Kristalle. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Butanol erhielten wir gelbe Spieße vom Schmelzpunkt 212° , in denen sich kein Halogen mehr nachweisen ließ, und die mit einer anderen Probe der Kleinfeller'schen Substanz keine Schmelzpunktsdepression zeigten.

Den gleichen Versuch führten wir mit einem Lösungsmittelgemisch von Benzol/Chloroform (8 : 2) durch. Nach dem Zersetzen und Aufarbeiten reinigten wir das erhaltene orangefarbene Öl über Aluminiumoxyd nach Brockmann. Als Lösungsmittel verwendeten wir zuerst Benzol, dann Benzol/Methanol (9 : 1). Wir erhielten drei Zonen, eine orangefarbene, eine gelbe und eine gelbrote. Aus der ersten Zone konnten wir nach dem Aufarbeiten und Umkristallisieren die gelbe Kleinfeller'sche Verbindung vom Schmelzpunkt 212° in 60%iger Ausbeute erhalten. Aus den beiden anderen Zonen isolierten wir nur geringe Mengen öligere Produkte, die nicht kristallin wurden. Sie wurden wegen der geringen Menge nicht näher untersucht.

423) Einwirkung von Phosphortribromid

Über die Einwirkung von Phosphortribromid auf das 1,1,4,4-Tetramethyl-butindiol berichtete bereits W. Krestinski ²⁰⁾, der hierbei ein Gemisch isomerer Dibromide erhielt.

Zu einem ganz anderen Ergebnis gelangten R. Kuhn und J. Jahn ³²⁾, die bei der Einwirkung von Phosphortribromid auf Phenyl-substituierte Butindiole in Pyridin Kumulene erhielten. Die Bildung dieser Kumulene erklärten sie durch eine Wasserabspaltung, wenngleich der Mechanismus dieser Reaktion noch nicht ganz geklärt ist.

Uns interessierte nun, ob unser Acetylglykol bei der Einwirkung von Phosphortribromid in Pyridin in ähnlicher Weise reagiert. Wir konnten aber kein derartiges Produkt isolieren, vielmehr erhielten wir das eingesetzte Butindiol unverändert zurück. Dafür können wir nur zwei Möglichkeiten diskutieren: Entweder bildete sich das Kumulen so langsam, daß es wieder mit dem freiwerdenden Brom bzw. Wasser unter Rückvereinigung reagierte, oder das Butindiol lag in der Lösung nicht mehr in der ursprünglichen, sondern in der isomeren Butadienform vor. Wie wir an anderer Stelle noch erwähnen werden, müssen wir die letztere Möglichkeit in Betracht ziehen.

Da der Umsatz mit Halogenierungsmitteln nicht den gewünschten Erfolg zeigte, entweder erhielten wir das halogenfreie Endprodukt oder das Ausgangsmaterial zurück, wollten wir aber zunächst noch durch weitere Versuche klären, wie sich unser Butindiol gegenüber Kondensationsreaktionen verhält.

43) Kondensationsversuche mit dem 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4)

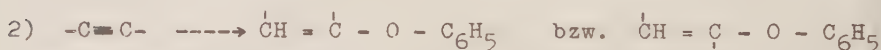
Über Kondensationen mit dem 1,1,4,4-Tetraphenyl-butindiol berichten J. Salkind, V. K. Teterin und G. S. Kusnetzow ³³⁾, die bei der Kondensation mit Phenol mittels wasserfreier Sulfanilsäure oder Schwefelsäure-Essigsäuregemisch und Eisessig als Katalysator neben zwei Indenderivaten ein Dihydrofuran- und ein Indenochromanderivat erhielten. In einer anderen Arbeit beschreiben die gleichen Autoren ³⁴⁾ die Kondensation des gleichen Acetylglykols mit p-Kresol. Auch hier erhielten sie neben einem Indenderivat und einem Dihydrofuranderivat noch ein Indenochromanderivat, daneben aber auch das Tetraphenylbutatrien.

In einer weiteren Arbeit beschreiben J. Salkind und G. M.

Charcharowa ³⁵⁾ die Kondensation eines unsymmetrischen Acetylglykols des 1,4-Diphenyl-1,4-dimethylbutindiois mit Phenol in Gegenwart von Sulfanilsäure als Katalysator. Auch hier erhielten die genannten Autoren, wie schon in den vorhergehenden Arbeiten, neben zwei Indenderivaten und einem Dihydrofuran derivat auch ein Cumaran- und Benzopyranderivat. Die Entstehung dieser strukturell ganz verschiedenen Endprodukte aus ein und demselben Ausgangsprodukt in einer Reaktion versuchen sie folgendermaßen zu deuten: Das Phenol kann sich an die Dreifachbindung im Butindiol in verschiedener Weise anlagern



Dabei kann die Anlagerung in o- oder p-Stellung zur OH-Gruppe erfolgen.



In beiden Fällen können cis- und trans-Isomere gebildet werden, die bei ihrer weiteren Umformung in cyclische Verbindungen die Reaktionsrichtung in entscheidender Weise beeinflussen. Mit dieser Deutung des Reaktionsverlaufes ist die Entstehung der verschiedenen Endprodukte durchaus vereinbar.

Da in allen Fällen die gebildeten Indenderivate als Hauptprodukt entstanden, zeigte sich uns hier ein Weg, auf dem wir möglicherweise, vom 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) ausgehend, ebenfalls zu Indenderivaten gelangen konnten. Durch weitere Reaktionen mit diesen Indenderivaten hofften wir, zu der gelben Kleinfeller'schen Verbindung zu gelangen, für die wir aufgrund der Arbeiten von H. Fießelmann und F. Meisel ³⁾ gleichfalls die Indenform annahmen. Wir versuchten daher im folgenden, das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) mit Phenol und auch mit p-Kresol zu kondensieren.

431) Kondensationsversuch mit Phenol

Die Reaktion führten wir im Veresterungsapparat mit absolutem Benzol als Lösungsmittel und wasserfreier Sulfanilsäure als Katalysator durch. Nach 7-stündigem Erhitzen wurde das Reaktionsgemisch der Wasserdampfdestillation unterworfen, um nicht umgesetztes Phenol zu entfernen und dann in üblicher

Weise aufzuarbeiten. Wir konnten aber kein einziges Reaktionsprodukt isolieren. Wir erhielten das eingesetzte Butindiol zu 95,5 % zurück.

432) Kondensationsversuch mit p-Kresol

Auch dieser Kondensationsversuch, in gleicher Weise wie der vorhergehend beschriebene durchgeführt, zeitigte kein anderes Ergebnis. Wir erhielten hierbei ebenfalls nur das eingesetzte Butindiol zurück.

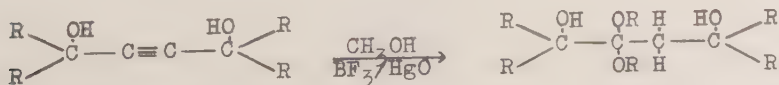
Die bisherigen Versuchsergebnisse zeigten uns, daß das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) ein gänzlich anderes Reaktionsverhalten zeigt als die anderen bekannten Acetylen- γ -glykole. Für dieses Reaktionsverhalten können wir nur die beiden in β -Stellung zur Dreifachbindung stehenden Carbonylgruppen verantwortlich machen.

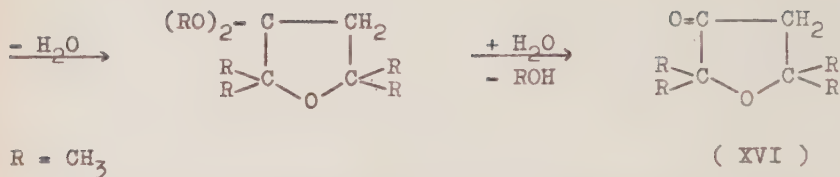
Zunächst aber untersuchten wir noch das Verhalten des Butindiols gegenüber speziell auf die Dreifachbindung gerichteten Agenzien, und zwar die nucleophile Addition von Alkohol und Säure mittels Borfluorid-Quecksilberoxyd-Katalysator.

44) Hydratisierungsversuche mit 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4)

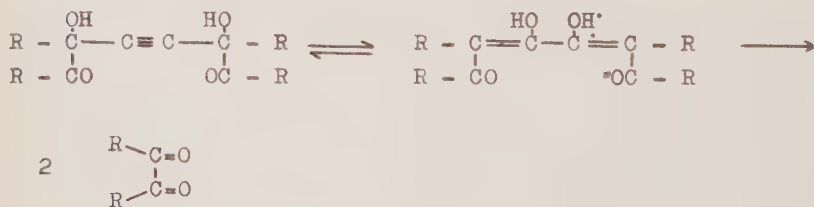
441) mit Methanol und Borfluorid-Quecksilberoxyd-Katalysator

Über die Anlagerung von Methanol mittels Borfluorid-Quecksilberoxyd-Katalysator an die Dreifachbindung existiert eine reichhaltige Literatur. Uns interessierte hierbei in erster Linie die Anlagerung an die Dreifachbindung von Acetylen- γ -glykolen. Über die Anlagerung von Methanol an das 1,1,4,4-Tetramethylbutindiol berichteten J. F. Froning und G. F. Hennion ³⁶⁾ und auch J. N. Nazarov ³⁷⁾. Hierbei bildet sich zunächst das Dimethylacetal, welches unter Ringschluß Wasser abspaltet und durch anschließende Alkoholabspaltung ein Tetrahydrofuranonderivat bildet. (XVI).





Wir führten die Reaktion mit Borfluoridätherat, rotem Quecksilberoxyd und einigen Kristallen Trichloressigsäure als Katalysator durch. Das Butindiol ging bei der Reaktion vollkommen in Lösung, wobei sich die Mischung orangegelb färbte. Nach dem Neutralisieren mit Natriummethylatlösung und Extrahieren mit Benzol erhielten wir nach dem weiteren Aufarbeiten zu unserer größten Überraschung neben etwas nicht umgesetztem Butindiol in der Hauptsache Benzil und eine geringe Menge eines orangefarbenen zähen Öles, das beim Versuch der Destillation verharzte. Die Entstehung des Benzils können wir nur so deuten, daß das Butindiol in Lösung eine Umlagerung zu der isomeren Butadienform erfährt. Diese wird durch das anwesende Quecksilberoxyd an den Doppelbindungen aufgespalten und zu Benzil oxydiert. Dafür können wir folgendes Reaktionsschema annehmen:



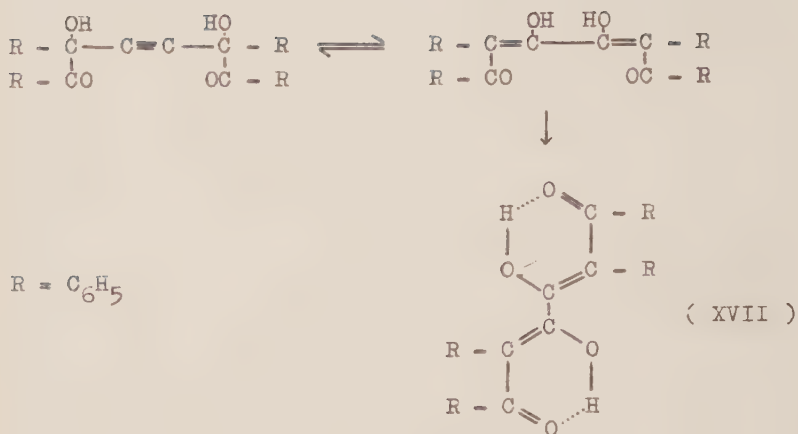
Im nächsten Umsatz versuchten wir auch noch die Anlagerung von Eisessig. Nach den vorliegenden Ergebnissen erwarteten wir aber ein ähnliches Resultat.

442) mit Eisessig und Borfluorid-Quecksilberoxyd-Katalysator

Diesen Umsatz führten wir mit einer etwas größeren Katalysatormenge durch und erhielten bei gleichen Arbeitsbedingungen wie oben in der Hauptsache Benzil neben einer sehr

geringen Menge nicht umgesetztem Butindiolis und eines orangefarbenen Öles. Dieses versuchten wir chromatographisch über eine Säule mit Aluminiumoxyd nach Brockmann zu reinigen. Wir erhielten auch drei Zonen, eine breite gelbe, eine schmale rote und eine orangefarbene. Aus der gelben Zone konnte nach dem Aufarbeiten noch etwas Benzil isoliert werden, die schmale rote Zone ergab nur eine äußerst geringe Menge eines roten Öles, welches nicht weiter untersucht wurde. Die orangefarbene Zone ergab ebenfalls ein Öl, das trotz vieler Versuche nicht kristallin wurde und bei einem späteren Destillationsversuch nur einige Tropfen eines zähen gelben Öles lieferte, dessen Analysenwerte nicht reproduzierbar waren. Aus dem verharzten Destillationsrückstand konnte nichts mehr isoliert werden.

Bei einer Betrachtung der bisherigen Reaktionen mit dem 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) fällt auf, daß die Isomerisierung nur in Anwesenheit von sauren Reagenzien vor sich geht. Im alkalischen Medium dagegen liegt das Butindiol als solches vor, worauf vor allem die von H. Kleinfeller und F. Eckert durchgeführte Alkalispaltung zu Benzoesäure und 1,4-Diphenylbutindiol hinweist. Daß die Oxydation in saurem Medium nicht zum Benzil führte, dürfte daran liegen, daß die Benzoylgruppen sehr leicht abspaltbar sind. Wir müssen daher also annehmen, daß die Umlagerung des Butindioms zu der isomeren Butadienform eine säurekatalysierte Reaktion ist. Leider ist es uns trotz verschiedener Versuche nicht gelungen, die Butadienform als solche zu fixieren. Umsetzungen mit salzsaurem o-Phenylendiamin blieben, ebenso wie die mit Diazomethan, ohne Erfolg. Wir erhielten immer das normale Butindiol zurück. Dies ist umso überraschender, als die vorliegende Diendiolförm sehr leicht mit Diazomethan reagieren müßte, aber auch im Gleichgewicht mit der entsprechenden Diketoneform stehen sollte. Desgleichen versagt die Eisen-III-chloridreaktion. Den Grund für diese Inaktivität der beiden enolischen Hydroxylgruppen könnten wir durch eine vermutliche Bildung von Chelatringen erklären (XVII).



45) Versuche zur Umlagerung des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiols-(1,4) zum α -Diketon

Die bisherigen Versuche ergaben in saurer Lösung wohl immer das Vorliegen der Butadienform, aber sämtliche Versuche, diese in irgend einer Form zu isolieren, schlugen fehl. Das entstehende Diendiol sollte aber mit der entsprechenden Diketonform in einem Gleichgewicht stehen, aber wie bereits erwähnt, konnte weder die eine noch die andere Form fixiert werden. Wir versuchten daher, durch direkte Umlagerung des Acetylenglykols zum α -Diketon zu gelangen. Über die Umlagerung von Acetylen- γ -glykolen zu α -Diketonen berichteten J. Salkind und E. Danilowa³⁸⁾, die bei der Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure bestimmter Konzentration auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dimethyl-butindiol zu dem entsprechenden α -Diketon gelangten. Wir versuchten daher ebenfalls, durch Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure auf unser Butindiol zu dem α -Diketon zu gelangen.

451) Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure bestimmter Konzentration

Die Einwirkung von 7,5%iger, 10%iger, 12,5%iger, 15%iger und auch 20%iger alkoholischer Schwefelsäure auf das Butin-

diol lieferte in allen Fällen das unveränderte Butindiol zurück. Die Lösungen färbten sich wohl alle gelblich, aber beim Aufarbeiten konnte nur das Ausgangsprodukt zurückerhalten werden.

Da wir mit Schwefelsäure zu keinem Ergebnis kamen, untersuchten wir im folgenden noch die Reaktion mit Ameisensäure. Bei der Einwirkung von Ameisensäure auf tertiäre- γ -Acetylenalkohole kann eine "Meyer-Schuster'sche" Umlagerung zu den entsprechenden Δ^2 -Äthylenketonen erfolgen.

452) Einwirkung von Ameisensäure

Da die Einwirkung von Ameisensäure in der Kälte und bei Raumtemperatur ohne Erfolg war, erhitzen wir nunmehr das Butindiol mit Ameisensäure am Rückfluß. Dabei färbte sich die Lösung über orange nach rot; beim Abkühlen fielen gelbe Nadeln aus, die sich aber bei nochmaligem Erhitzen nicht mehr lösten. Nach mehrmaligem Umkristallisieren erhielten wir intensiv gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 258° . Die Analyse ergab aber nicht das erwartete Diketon, sondern Werte, die auf ein Wasserabspaltungsprodukt hindeuteten. Durch dieses Resultat sind nunmehr 6 isomere Dehydratisierungsprodukte des Butindiols bekannt, von denen H. Kleinfeller und F. Eckert 5 herstellten.

Die gelbe Substanz erfuhr wahrscheinlich beim Durchlaufen durch eine Säule mit Aluminiumoxyd nach Brockmann eine erneute Umlagerung, denn in der Säule bildete sich nur eine ganz schmale gelbe Zone aus. Aus dem zuerst abgelaufenen farblosen Eluat konnten wir nach dem Aufarbeiten farblose Stäbchen vom Schmelzpunkt $269 - 270^{\circ}$ isolieren, die nach der Analyse ebenfalls ein Dehydratisierungsprodukt darstellten. Aus der schmalen gelben Zone erhielten wir nach dem Aufarbeiten eine geringe Menge gelber Nadeln, die nach dem Umkristallisieren in Eisessig bei 212° schmelzen und durch Mischschmelzpunkt als Kleinfeller'sche Verbindung bestimmt werden konnten.

Nach diesen bisherigen, sehr aufschlußreichen Resultaten, die wir bei den einzelnen Umsetzungen mit dem Butindiol erhalten haben, interessierte uns nun noch die Einwirkung von Reduktionsmitteln.

465) Einwirkung von Reduktionsmitteln auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4)

Über die Reduktion von Acetylenkohlenwasserstoffen sind sehr zahlreiche Arbeiten veröffentlicht worden. Uns interessierte zunächst die katalytische Reduktion mit Wasserstoff. Wir verfolgten dabei das Ziel, durch Absättigung der Dreifachbindung zu einer gesättigten Verbindung zu gelangen, wobei wir hofften, durch anschließende zweimalige Wasserabspaltung zum bekannten Butadienderivat, dem von H. Fießelmann und H. Hoffmann ⁷⁾ dargestellten 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1,4), vom Schmelzpunkt 228° , zu gelangen.

461) Katalytische Hydrierung

Wir führten die katalytische Hydrierung in reinem Essigester mit Platindioxyd als Katalysator durch. Die Aufnahme des Wasserstoffs erfolgte in den ersten 20 Minuten ziemlich rasch, um dann immer langsamer zu werden. Nach 3 Stunden Hydrierdauer hatte die Substanz insgesamt 91,5 % der theoretisch nötigen Menge Wasserstoff aufgenommen. Da die Wasserstoffaufnahme nunmehr äußerst langsam vor sich ging, wurde, um einer möglichen Reduktion der Carbonylgruppen vorzubeugen, die Hydrierung abgebrochen. Nach dem Aufarbeiten erhielten wir in 51%iger Ausbeute feine farblose Nadeln vom Schmelzpunkt $210 - 211^{\circ}$. Nach der Analyse wurden 2 Mol Wasserstoff aufgenommen, und das Produkt hat damit die Bruttoformel $C_{30}H_{26}O_4$.

Ein Versuch, die Hydroxylgruppen mit Keten zu acetylieren, mißlang. Wir erhielten nach dem Aufarbeiten eine braune Schmelze, die nicht kristallin wurde.

Dagegen gelang es uns, durch Erhitzen der Substanz in Toluol mit etwas p-Toluolsulfosäure farblose Spieße vom Schmelzpunkt 231° zu erhalten, die nach der Analyse durch Abspaltung von 1 Mol Wasser entstanden sind und die Bruttoformel $C_{30}H_{24}O$ besitzen.

462) Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid

Nachdem wir bei der katalytischen Hydrierung 2 Mol Wasserstoff anlagern konnten, versuchten wir nun auch noch die Re-

duktion mit Lithiumaluminiumhydrid.

Bei der Durchführung der Reduktion mit einem Überschuß an Lithiumaluminiumhydrid in einem Lösungsmittelgemisch von Äther und absolutem Dioxan erhielten wir nach dem üblichen Aufarbeiten feine farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 210° , die unter Gelbfärbung schmolzen. Sie zeigten mit der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen hydrierten Substanz keine Schmelzpunktsdepression. Nach der Analyse besitzt die Verbindung ebenfalls die Bruttoformel $C_{30}H_{26}O_4$.

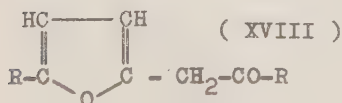
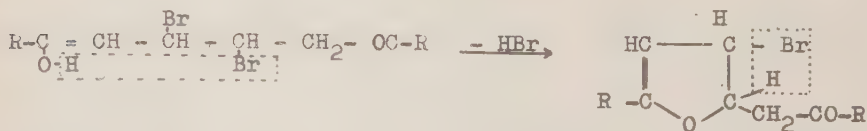
Zusammenfassend können wir das Reaktionsverhalten des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiols-(1,4) folgendermaßen charakterisieren: Während in alkalischer oder neutraler Lösung das Butindiol in der Butinform reagiert, findet in saurer Lösung eine Umlagerung zu der isomeren Butadienform statt. Unsere erfolglosen Versuche, diese Form zu fixieren, können wir nur so erklären, daß das Butindiol in saurer Lösung in einem Gleichgewicht mit der Butadienform vorliegt, die sich durch Chelatisierung weiteren Angriffen entzieht.

5) Reaktionen mit dem 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3)

Nachdem wir im vorhergehenden Teil unserer Arbeit uns hauptsächlich mit dem Reaktionsverhalten des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiols-(1,4) beschäftigten, untersuchten wir nun im folgenden das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3), insbesondere sein Isomeres vom Schmelzpunkt 126° . Dieses letztere konnten H. Fiebelmann und F. Meisel ³⁾ durch Erhitzen von 5,6-Dihydroxy-2,5,6-triphenyl-2-benzoyl-tetrahydropyran in Eisessig unter Zusatz geringer Mengen von Bromwasserstoffsäure herstellen. Aufgrund der Analyse nahmen sie dafür die Formel eines 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadiens-(1,3) an. Beweisend für diese Annahme schien ihnen die Tatsache, daß es gelang, diese Verbindung aus dem von H. Fiebelmann und H. Hoffmann ⁷⁾ synthetisierten 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3) vom Schmelzpunkt 228° durch Behandeln mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig zu dem Isomeren vom Schmelzpunkt 126° umzulagern. Da das Butadienderivat aufgrund

der Cis-trans-Isomerie in drei Isomeren auftreten kann, glaubten sie damit das zweite Isomere erhalten zu haben, nachdem es H. Fiebelmann und H. Hoffmann gelungen war, auch das mögliche dritte Isomere zu isolieren. Im Verlauf ihrer weiteren Arbeiten traten aber bei den letztgenannten Autoren Zweifel an der Butadienstruktur der isomeren Verbindung vom Schmelzpunkt 126° auf, da die experimentellen Befunde zum Teil für, zum Teil gegen die angenommene Formel sprachen. Die Klärung dieser Frage erschien uns deshalb wichtig, weil dieses Produkt von H. Fiebelmann und F. Meisel als Zwischenstufe bei der Bildung der gelben Kleinfeller'schen Verbindung auftritt. Die damit zusammenhängenden Fragen wollen wir aber erst an anderer Stelle diskutieren.

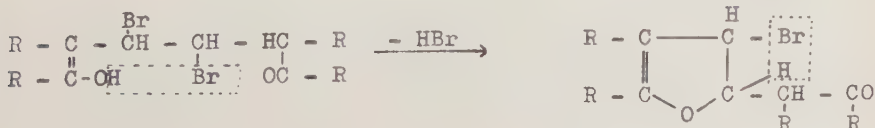
Uns interessierte zunächst die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf das bei 226° schmelzende Butadienderivat, da wir annahmen, daß die Entstehung der isomeren Verbindung vom Schmelzpunkt 126° über bromhaltige Zwischenstufen verlaufen muß. In dieser Annahme wurden wir durch die Arbeiten von P. S. Bailey, W. W. Hakki und H. W. Bost ³⁹⁾ bestärkt, die die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf eine ähnlich gebaute Verbindung, das 1,4-Dibenzoyl-butadien-(1,3), untersuchten. Dabei erhielten sie in der Kälte ein 2,3-Dibrom-butadienderivat, während sie in der Hitze unter Cyclisierung ein Furanderivat gewannen. Daß die 2,3-Dibromverbindung bei der Entstehung des Furanderivates als Zwischenstufe auftritt, konnten sie dadurch beweisen, als das Dibromderivat durch Erhitzen in Eisessig allein in das Furanderivat (XVIII) überging. Dafür nahmen sie folgenden Reaktionsmechanismus an:

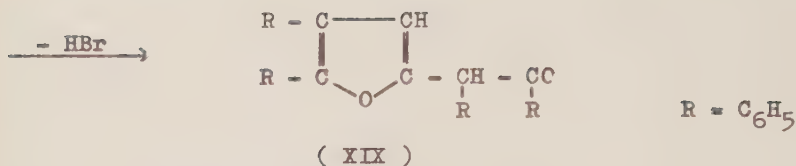


Wir untersuchten daher im folgenden die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3) unter verschiedenen Bedingungen.

51) Einwirkung von Bromwasserstoffsäure

Während das Butadienderivat in Eisessig auch in der Hitze ziemlich schwer löslich ist, tritt, wie schon H. Fießelmann und H. Hoffmann beobachteten, bei der Zugabe von Bromwasserstoffsäure bereits bei 90° unter Grünfärbung Lösung der Substanz ein. Wir untersuchten daher zunächst die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure in der Kälte und bei Raumtemperatur. In der Kälte blieb die Einwirkung, trotz Anwendung verschiedener Lösungsmittel, in allen Fällen erfolglos. Wir erhielten immer das eingesetzte Butadienderivat quantitativ zurück. Das gleiche Ergebnis zeigten auch bei Raumtemperatur durchgeführte Versuche. Erwärmten wir aber die in Eisessig suspendierte und mit etwas Bromwasserstoffsäure versetzte Substanz langsam auf dem Wasserbad, so ging sie bereits bei 60° unter Grünfärbung langsam in Lösung. Beim Abkühlen fielen schwach grünlichgefärbte Spieße aus, die nach dem Umkristallisieren bei 126° schmolzen, kein Brom enthielten und als das bekannte Isomere identifiziert werden konnten. Änderte man den Versuch folgend ab, daß man die in Eisessig suspendierte Substanz langsam auf 70° erwärmte und dann Bromwasserstoffsäure zugab, so ging die Verbindung unter Grünfärbung der Mischung ziemlich schnell in Lösung. Aber auch hier konnte nur das bromfreie, bei 126° schmelzende Produkt erhalten werden. Die Bildung dieser Verbindung nahmen wir in ähnlicher, wie von P. S. Bailey und Mitarbeitern beschriebenen, Form an. Wir könnten den Reaktionsverlauf folgend formulieren:





Es würde sich also unter primärer Bromwasserstoffanlagerung zunächst das nicht faßbare 2,3-Dibrombutanderivat bilden, das dann unter zweimaliger Bromwasserstoffabspaltung Cyclisierung zum Furanderivat erleidet. Die Frage, ob der Reaktionsmechanismus tatsächlich in dieser Form verläuft, müssen wir vorläufig offen lassen.

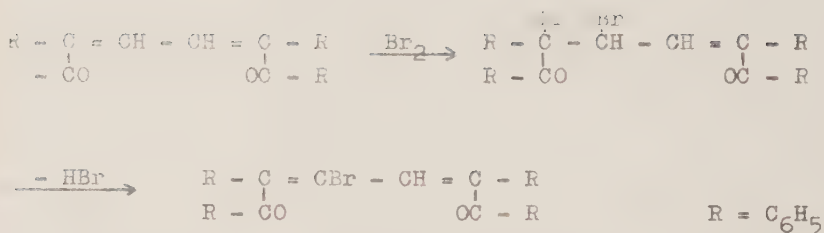
Da wir in keinem Falle eine bromhaltige Zwischenverbindung isolieren konnten, untersuchten wir daher auch noch die Einwirkung von Brom.

52) Einwirkung von Brom

H. Fießmann und H. Hoffmann stellten bereits fest, daß das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3) Brom in Eisessig oder Tetrachlorkohlenstoff nicht entfärbt. Bei der Einwirkung der berechneten Menge Brom auf die in Eisessig suspendierte Verbindung konnten wir zunächst auch keinerlei Reaktion feststellen, aber schon nach kurzem Erwärmen auf etwa 50° setzte eine lebhafte Bromwasserstoffentwicklung ein. Beim Eingießen der rotbraunen Lösung in Wasser fiel ein gelber Niederschlag aus. Dieser zeigte nach einmaligem Umkristallisieren aus Eisessig positive Bromreaktion. Da der Schmelzpunkt sehr unscharf war, versuchten wir, die erhaltene Verbindung aus Cyclohexan umzukristallisieren. Wir erhielten aber hierbei eine geleeartige Masse, die deutlich wahrnehmbar laufend Brom abgab. Über eine ähnliche Erscheinung berichteten bereits H. Kleinfeller und F. Eckert ¹⁾, die bei der Einwirkung von Brom auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) auch eine bromabgebende gelbe Masse erhielten. Wir kristallisierten daher unser Produkt aus viel Methanol um und gewannen intensiv gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 180-185°, die positive Bromreaktion zeigten, deren Analyse aber auf kein einheitliches Produkt hinwies. Nach weiterem Umkristallisieren erhielten

wir eine in gelben Nadeln kristallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 212° , die kein Brom enthielt und mit der gelber Kleinfeller'schen Verbindung identisch war. Dieses überraschende Ergebnis regte uns an, die Bromeinwirkung auf das Butadienderivat näher zu untersuchen. Bei der Einwirkung der berechneten Brommenge bei Raumtemperatur auf die in absolutem Chloroform gelöste Substanz trat nach kurzer Zeit intensive Bromwasserstoffentwicklung auf. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum erhielten wir ein orangerotes Öl, das mit Alkohol aufgeköcht wurde und nach dem Abkühlen ein gelbes Rohprodukt lieferte. Nach dem Umkristallisieren aus Butanol erhielten wir in 87%iger Ausbeute gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 212° . Führt man den gleichen Versuch mit einem Bromüberschuß durch, so konnten wir die Ausbeute auf 95 % steigern.

Bei der Einwirkung der berechneten oder überschüssigen Menge Brom bildete sich also direkt die gelbe Kleinfeller'sche Verbindung, ohne daß eine bromhaltige Zwischenverbindung isolierbar war. Die Frage, wie das Butadienderivat bei Einwirkung der Hälfte der berechneten Brommenge reagiert, lag daher nahe. Hierbei erhielten wir überraschenderweise eine hellgelbe, in Nadeln kristallisierende bromhaltige Substanz vom Schmelzpunkt $160 - 161^{\circ}$. Eine Analyse deutete wohl auf die Addition von nur einem Bromatom hin, aber die erhaltenen Werte waren nicht reproduzierbar. Wir lösten die Substanz daher in Chloroform und reinigten sie im Durchlaufverfahren über eine Säule mit Aluminiumoxyd nach Brockmann. Dabei konnten wir nur eine schwache gelbe Zone beobachten. Aus der farblosen Hauptfraktion erhielten wir nach dem Aufarbeiten und Umkristallisieren farblose fein verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 166° , die positive Bromreaktion zeigten und deren Analyse ergab, daß nur ein Wasserstoffatom durch ein Bromatom ersetzt wurde. Die Entstehung dieses Monobromderivates könnte nach folgendem Reaktionsschema zu erklären sein: Das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3) lagert das Brom unter 1,2-Addition an, wobei das primär gebildete 1,2-Dibrom-1,4-diphenyl-1,4-dibenzoyl-buten-(3) unter gleichzeitiger Bromwasserstoffabspaltung in das 2-Monobrom-1,4-diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3) (XX) übergeht:



(XX)

Eine mögliche 1,4-Addition des Broms können wir ausschließen, da dann nur doppelte Bromwasserstoffabspaltung unter Entstehung eines Kumulens möglich wäre.

Nach unseren weiteren experimentellen Befunden können wir aber auch die oben diskutierte 1,2-Addition des Broms mit großer Wahrscheinlichkeit ausschließen. Wir nehmen vielmehr an, daß das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3) durch in statu nascendi entstehenden Bromwasserstoff bereits bei Raumtemperatur in das Furanderivat (XIX) umgelagert wird, während dies mit wäßriger Bromwasserstoffsäure erst bei mäßigem Erwärmen gelingt.

Das primär gebildete Umwandlungsprodukt wird nun von weiteren Brom unter Entstehung der Monobromverbindung substituiert. Den entsprechenden Reaktionsmechanismus bringen wir an anderer Stelle. (Seite 61)

Die erhaltene Monobromverbindung reagierte mit Brom unter Bildung der gelben Kleinfeller'schen Verbindung. Dagegen blieb die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure sowohl in der Kälte, als auch in der Hitze ohne Ergebnis. Die Lösung färbte sich zunächst erst gelb, im weiteren Verlauf des Erhitzens langsam gelbgrün und am Ende smaragdgrün. Nach dem Abkühlen fielen aber nur farblose Nadeln aus, die nach dem Umkristallisieren bei 166° schmolzen und unveränderte Monobromverbindung darstellten. Dieses Ergebnis besonders veranlaßte uns zu der Annahme, daß die Monobromverbindung nicht mehr in der Butadienform vorliegt. Die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure führte in der Kälte nur zu einer schwachen Braunfärbung; die Substanz war in ihr sehr schwer löslich.

Beim Erwärmen ging die Substanz allerdings unter Rotfärbung in Lösung, während die nicht bromierten Verbindungen bereits in der Kälte eine Rotfärbung gaben.

In einem weiteren Versuch untersuchten wir nun die Einwirkung von einem Viertel der berechneten Brommenge. Hierbei erhielten wir als Endprodukt aber eine bromfreie Verbindung, und zwar das bekannte bei 126° schmelzende Isomere, daneben aber auch in geringer Menge die gelbe Kleinfeller'sche Substanz. Dieses Ergebnis ist insofern bedeutungsvoll, als damit der Beweis geliefert wird, daß die Bildung der gelben Kleinfeller'schen Verbindung, vom 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3) ausgehend, tatsächlich über das bei 126° schmelzende Isomere verläuft. Aufgrund dieser Resultate können wir auch annehmen, daß die Konstitution der Kleinfeller'schen Verbindung wahrscheinlich schon in dem Isomeren vorgebildet ist. Weitere Befunde für diese Annahme werden wir bei der Behandlung des Isomeren diskutieren.

Zunächst aber untersuchten wir das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3) noch etwas näher.

53) Alkalispaltung des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadiens-(1,3)

Eine von H. Fießelmann und H. Hoffmann ⁷⁾ durchgeführte Benzoylbestimmung mit 1 n methanolischer Kalilauge ergab nur rund 16 % des theoretischen Wertes. Wir versuchten daher, durch Anwendung von konzentrierter Lauge eine Abspaltung der Benzoylgruppen zu erzwingen. Tatsächlich gelang uns mit 3,5 n methanolischer Kalilauge eine Abspaltung der Benzoylgruppen. Wir konnten die dabei entstehende Benzoesäure in 85%iger Ausbeute isolieren. Leider war aus dem zweiten Spaltungsprodukt, einem schmierigen rotbraunen Öl, kein definiertes Produkt zu isolieren. Neben beträchtlichen Mengen verharzter Anteile konnten wir aus dem verbleibenden hellbraunen amorphen Pulver trotz vieler Versuche keine kristallinen Produkte gewinnen. Es fand nur eine weitergehende Verharzung statt.

54) Oxydationsversuch mit Salpetersäure-Eisessiggemisch

Die Einwirkung eines Gemisches von Salpetersäure-Eisessig im Verhältnis 1 : 10 blieb in der Kälte und bei Raumtemperatur ohne Resultat. Erhitzte man das Gemisch aber zum Sieden, so konnten wir nach dem Eingießen in Wasser und nachfolgendem Extrahieren mit Benzol sowie Waschen mit Sodalösung und der weiteren üblichen Behandlung zunächst rund 62 % der theoretischen Menge an Benzoesäure isolieren. Aus der Benzollösung erhielten wir nach dem Abdampfen und Umkristallisieren eine geringe Menge schwach gelber Spieße vom Schmelzpunkt $158-159^{\circ}$, in denen sich Stickstoff nachweisen ließ. Sie zeigten sich, wie wir an anderer Stelle noch erwähnen werden, mit dem Oxydationsprodukt des vermeintlichen 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoylbutadiens-(1,3) vom Schmelzpunkt 126° identisch.

55) Reduktionsversuche mit dem 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoylbutadien-(1,3)

Im Verlauf der weiteren Arbeit untersuchten wir auch die Einwirkung von Reduktionsmitteln auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoylbutadien-(1,3) vom Schmelzpunkt 228° , um Vergleichsmöglichkeiten mit dem vermeintlichen Isomeren vom Schmelzpunkt 126° zu erhalten. Hierbei versuchten wir als erstes die katalytische Hydrierung und hofften so, den gesättigten Kohlenwasserstoff zu erhalten.

551) Versuch der katalytischen Hydrierung

Zu unserer großen Überraschung ließ sich das Butadienderivat weder in Essigester mit Palladiumoxyd, noch in Eisessig mit Platindioxyd hydrieren. Die Wasserstoffaufnahme kam in beiden Versuchen nach kurzer Zeit zum Stillstand. Nach dem Filtrieren und Abdunsten des Lösungsmittels fiel das Butadienderivat zuerst in farblosen Kristallen aus, die sich aber beim Umkristallisieren aus Butanol und auch Eisessig schon in der Lösung deutlich schwach gelbgrünlich färbten und auch als schwach gelbgrünliche Nadeln erhalten wurden. Ein Mischschmelzpunkt zeigte keinerlei Depression.

Nach diesem Mißerfolg untersuchten wir die Einwirkung

von Lithiumaluminiumhydrid.

552) Umsatz mit Lithiumaluminiumhydrid

Wir führten die Reaktion mit einem Überschuß an Lithiumaluminiumhydrid in einer Äther/Chloroformlösung durch, da das Butadienderivat in Äther und Benzol kaum löslich ist. Wir konnten hierbei nur eine ganz schwache Reaktion beobachten. Nach dem Aufarbeiten erhielten wir ein hellgelbes Öl, das sich nicht zur Kristallisation bringen ließ. Es war in den üblichen Lösungsmitteln gut löslich. Wir versuchten auch die Einwirkung von Lösungsmittelgemischen, aber ohne jeden Erfolg. Versuche, mit Keten ein Acetylderivat zu erhalten, waren ebenso erfolglos. Infolge Substanzmangel konnte die Reaktion nicht mehr wiederholt werden. Das hellgelbe Öl wurde daher im Hochvakuum getrocknet. Wir erhielten es dabei als eine bräunlichgelbe klare glasige Masse vom Erweichungspunkt $45 - 50^{\circ}$. Eine durchgeführte Analyse ergab allerdings nicht eindeutig reproduzierbare Werte, sie deuteten aber auf eine Wasserstoffaufnahme von zwei oder drei Mol hin.

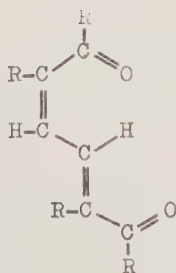
553) Umsatz mit Natriumborhydrid

Durch die Verwendung von Natriumborhydrid wollten wir die eventuell mögliche Reduktion der Doppelbindungen vermeiden. Wir führten die Reduktion in einem Gemisch von Dioxan/Methanol bei Raumtemperatur durch. Trotz 40 stündigen Stehens unter häufigem Umschütteln erhielten wir nach dem Aufarbeiten fast quantitativ das eingesetzte Butadienderivat zurück. Dieses Ergebnis ist umso unerklärlicher, als die beiden Carbonylgruppen sich tatsächlich mit 3,5 n methanolischer Kalilauge als Benzoesäure abspalten lassen.

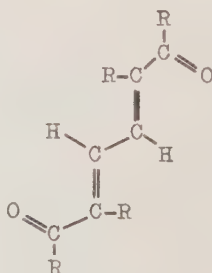
Eine Zusammenfassung der von H. Fießelmann und H. Hoffmann ⁷⁾ sowie von uns erhaltenen experimentellen Befunde ergibt für das Reaktionsverhalten des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadiens-(1,3) einige überraschende Ergebnisse. Diese zeigen sich darin, als es den erstgenannten Autoren nicht gelang, die Carbonylgruppen als solche nachzuweisen. Die Verbindung bildet weder ein Hydrazon noch ein Oxim. Dies könnte

einmal auf die feste elektromere Bindung der Carbonylsauerstoffe, bedingt durch das stark konjugierte System, hindeuten, zum anderen ist aber eine sterische Hinderung durch die Phenylkerne auch nicht ausgeschlossen. Dagegen ist die Nichthydrierbarkeit der Verbindung schwieriger zu erklären. Es ist wohl bekannt, daß stark konjugierte Systeme sich oft sehr schwer oder gar nicht hydrieren lassen, aber die hier vorhandenen Carbonylgruppen müßten eigentlich eine auflockernde Wirkung auf das System ausüben. Zumindest wäre eine Reduktion der Ketogruppen zu erwarten gewesen. Die erfolglose Einwirkung von Natriumborhydrid müssen wir ebenfalls auf die Festigkeit des konjugierten Systems zurückführen.

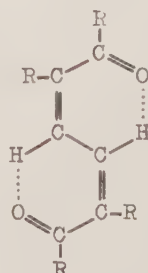
Es wäre aber zu überlegen, ob diese geringe Reaktionsbereitschaft des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadiens-(1,3) seine Ursache nicht in einer Stabilisierung durch Chelatierung hat. Allerdings wäre die Ausbildung stabiler Chelatringe nur bei Vorliegen der cis-cis-Form möglich, wie man bei Betrachtung der isomeren Strukturen feststellen kann. H. Fiebelmann und H. Hoffmann nehmen allerdings für die bei 228° schmelzende Verbindung die cis-trans-Struktur an. Eine Klärung dieser Fragen müssen wir einer späteren Arbeit vorbehalten.



cis-trans



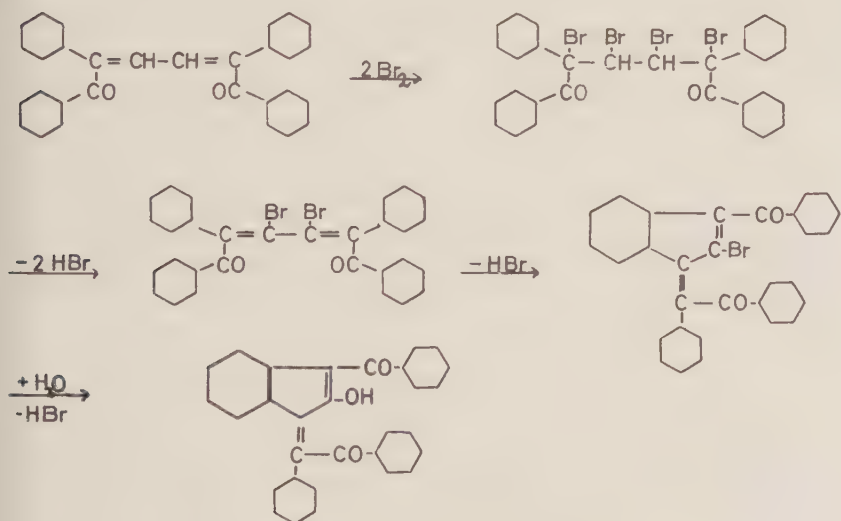
trans-trans



cis-cis

6) Versuche zur Konstitutionsermittlung des Umwandlungsproduktes vom Schmelzpunkt 126°

Diese Verbindung erhielten H. Fießelmann und F. Meisel ³⁾, wie schon im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, auf zwei Wegen, nämlich aus dem 5,6-Dihydroxy-2,5,6-triphenyl-2-benzoyl-tetrahydropyran und aus dem 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3). Dieses Umwandlungsprodukt, von den genannten Autoren als sterisches Isomeres des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadiens-(1,3) vom Schmelzpunkt 228° angesehen, tritt bei der Entstehung der gelben Kleinfeller'schen Verbindung im Verlauf dessen Bildung aus dem dimeren Methylenedioxybenzoin als Zwischenprodukt auf. Die Entstehung der Kleinfeller'schen Verbindung aus dem Umwandlungsprodukt soll nach folgendem Schema verlaufen:



Nun machten aber H. Fießelmann und H. Hoffmann ⁷⁾ bei ihren weiteren Arbeiten mit dem Umwandlungsprodukt Beobachtungen, die sich mit der Annahme eines sterischen Isomeren des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadiens-(1,3) vom Schmelzpunkt 228° für diese bei 126° schmelzende Verbindung nicht vereinbaren ließen. Die genannten Autoren fanden, daß das Umwandlungsprodukt Brom in Tetrachlorkohlenstoff oder Eis-

essig schnell entfärbte, während die 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadiene-(1,3) vom Schmelzpunkt 228° und auch 103° dies nicht tun. Weiter konnten sie durch Verseifung mit 1 n methanolischer Natronlauge eine Benzoylgruppe nachweisen, während ihnen das beim 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3) vom Schmelzpunkt 228° nur zu rund 16 % d. Th. gelang. Das überraschendste Ergebnis erzielten sie aber beim oxydativen Abbau des Umwandlungsproduktes. Mit Chromsäure in Eisessig erhielten die genannten Autoren neben viel Benzil auch eine geringe Menge der gelben Kleinfeller'schen Substanz. Ein ähnliches Ergebnis lieferte die Ozonisierung. Hierbei wurden neben wenig Benzaldehyd und viel Desoxybenzoin auch noch kleine Anteile der Kleinfeller'schen Verbindung erhalten. Mit Hydroxylaminchlorhydrat konnten sie nur eine Carbonylgruppe nachweisen. Die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid führte allerdings zu keinem definierten Reduktionsprodukt.

Nach diesen experimentellen Befunden von H. Fießelmann und H. Hoffmann versuchten wir, durch weitere Reaktionen mit dem Umwandlungsprodukt seine Konstitution sicherzustellen. Wie wir bereits bei der Einwirkung von Brom auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3) diskutierten, nehmen wir für das Umwandlungsprodukt die Struktur eines Furanderivates an; den Beweis dafür konnten wir allerdings trotz vieler Versuche leider auch nicht erbringen.

Als erstes wiederholten wir die Alkalisplaltung, da hierbei H. Fießelmann und H. Hoffmann nur ein farbloses, bei $210^{\circ}/0,4$ mm siedendes Öl erhielten, welches nach der Analyse die Bruttoformel $C_{23}H_{18}O$ besaß und durch Abspaltung einer Benzoylgruppe entstanden sein muß.

61) Alkalisplaltung des Umwandlungsproduktes

Wir führten die Alkalisplaltung nach der von H. Hoffmann angegebenen Vorschrift durch. Dabei konnten wir ebenfalls die von H. Hoffmann bei der Einwirkung der methanolischen Natronlauge beobachtete Gelbfärbung feststellen. Nachdem die Mischung $1\frac{1}{2}$ Stunden am Rückfluß gekocht wurde, destillierten wir das Methanol zum größten Teil ab und versetzten den

Rückstand mit Wasser. Nun wurde mit Benzol extrahiert, die Benzolschicht mit Sodalösung und dann mit Wasser neutral gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet.

Aus der Sodalösung erhielten wir nach dem Ansäuern und Ausschütteln mit Äther 72 % d. Th. an Benzoesäure. Aus der gelben Benzollösung wurde das Benzol zum größten Teil abdestilliert. Nach tagelangem Stehen schieden sich gelbe Kristalle ab. Diese wurden abgesaugt, in etwas Benzol gelöst und über eine Säule mit Aluminiumoxyd nach Brockmann chromatographisch gereinigt. Es bildeten sich dabei zwei gelbe Zonen aus. Aus der 1. Zone erhielten wir nach dem Abdunsten des Lösungsmittels ein gelbes zähes Öl. Es war in Alkoholen sehr schwer löslich. Mit Benzol/Methanolgemisch aufgeköcht fielen beim Abkühlen gelbe Nadeln aus, die mehrfach aus Benzol/Äthanol und Butanol umkristallisiert wurden. Sie zeigten einen Schmelzpunkt von 286° und waren nach der Analyse durch Abspaltung einer Benzoylgruppe entstanden. Diese Verbindung zeigte gegenüber der Einwirkung von Bromdämpfen eine interessante Erscheinung. Löste man die Substanz in Chloroform und tränkte mit dieser Lösung Filtrierpapier, so färbte sich dieses unter der Einwirkung von Bromdämpfen blaugrün. Nach diesen Ergebnissen war nicht daran zu zweifeln, daß die Einwirkung von Alkali zur Abspaltung einer Benzoylgruppe unter Bildung von Benzoesäure führte.

Den Reaktionsmechanismus könnten wir folgend deuten: Für den Fall, daß das Umwandlungsprodukt ein sterisches Isomeres des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadiens-(1,3) vom Schmelzpunkt 228° ist, müßte durch Abspaltung einer Benzoylgruppe neben Benzoesäure das Cinnamaldehydbenzoin (XXI) entstehen.

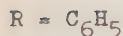
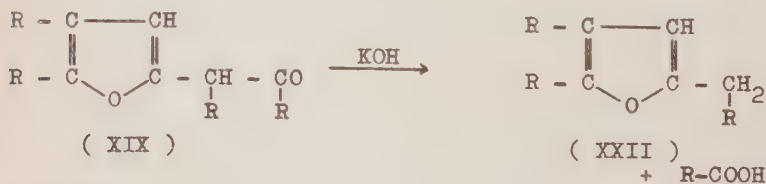


Die Frage, warum aus dem symmetrisch gebauten Molekül nicht beide Benzoylgruppen abgespalten werden, könnten wir vielleicht dadurch erklären, daß durch Abspaltung der einen Ben-

zoylgruppe das Symmetriegleichgewicht so stark gestört wird, daß zur Abspaltung der anderen Benzoylgruppe stärkere Mittel erforderlich sind.

Das Cinnamaldesoxybenzoin ist in der Literatur bisher einmal beschrieben worden. B. K. Singh und J. K. Mazumdar⁴⁰⁾ stellten es durch Kondensation von Desoxybenzoin mit Zimtaldehyd mittels katalytischer Mengen Diäthylamin dar und erhielten es in Form schneeweißer Nadeln vom Schmelzpunkt 145°. Mehrere von uns nach der von den genannten Autoren angegebenen Vorschrift durchgeführte Kondensationsversuche ergaben in allen Fällen nicht einheitliche und bedeutend höher schmelzende Produkte, aus denen wir trotz vieler Versuche niemals eine Verbindung mit dem angegebenen Schmelzpunkt isolieren konnten. Wir glauben vielmehr, daß die von Singh und Mazumdar dargestellte Verbindung nicht mit der Struktur eines Cinnamaldesoxybenzoins vereinbar ist. Durch die Anwesenheit mehrerer chromophorer Gruppen müßte die Lichtabsorption weiter in den sichtbaren Bereich verschoben sein, so daß die Verbindung gefärbt, aber nicht schneeweiß, erscheinen müßte. Beweisend dafür erschien uns besonders der Umstand, daß das leicht zugängliche Cinnamalacetophenon, das nur eine Phenylgruppe weniger besitzt als das Cinnamaldesoxybenzoin, in leuchtend gelben Nadeln erhalten wird.

Nehmen wir aber für das bei 126° schmelzende Umwandlungsprodukt die Struktur eines 2,3-Diphenyl-5-desyl-furans (XIX) an, so könnte durch Abspaltung einer Benzoylgruppe das 2,3-Diphenyl-5-benzyl-furan (XXII) entstehen:



Diese Verbindung ist in der Literatur bisher noch nicht beschrieben. Andererseits können wir uns aber nicht vorstellen,

daß dieses Furanderivat gelb gefärbt sein sollte. Die Farbe des erhaltenen Spaltproduktes deutet vielmehr auf ein ungesättigtes System hin, worauf auch die mit Bromdämpfen beobachtete blaugrüne Färbung zurückzuführen sein dürfte. Wir müssen daher die Frage der tatsächlichen Konstitution des gelben Spaltproduktes vom Schmelzpunkt 286° vorläufig offen lassen.

62) Einwirkung von Oxydationsmitteln

621) mit Kaliumpermanganat in Aceton

H. Fießelmann und F. Meisel wie auch H. Fießelmann und H. Hoffmann fanden bei der Chromsäureoxydation neben Benzoesäure in der Hauptsache Benzil, und die letzteren Autoren auch etwas der Kleinfeller'schen Verbindung. Wir untersuchten daher die Einwirkung von Kaliumpermanganat in wäßrigem Aceton. Wir erhitzten die Mischung eine Stunde am Rückfluß; danach wurde vom abgeschiedenen Braunstein abgesaugt. Das Filtrat wurde angesäuert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die orangefarbene Chloroformschicht wurde zuerst mit Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Aus der Sodalösung konnten wir nach dem Ansäuern und Ausschütteln mit Äther 65 % d. Th. an Benzoesäure isolieren. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms erhielten wir ein dunkelrotes Öl als Rückstand. Dieses wurde mit Äthanol aufgeköcht, wobei sich beim Abkühlen etwas Harz abschied. Beim weiteren Stehen kristallisierten dann schwach gelbliche Stäbchen aus, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 126° zeigten. Im Mischschmelzpunkt konnten sie als Ausgangsprodukt erkannt werden.

Die gleiche Oxydation führten wir daher nochmals in wäßriger Dioxanlösung durch. Hierbei erhielten wir ebenfalls in der Hauptsache nicht umgesetztes Ausgangsprodukt neben einer sehr geringen Menge eines gelben Öles, welches aber aus Substanzmangel nicht näher bestimmt werden konnte.

Einer besonderen Untersuchung schienen uns aber die bisherigen Ergebnisse der Chromsäureoxydation wert. Mit 3,7, 4,5, 6 und 7 Sauerstoffäquivalenten wurden stets Benzil als

Hauptprodukt und daneben, wenn auch in sehr geringer Menge, etwas der Kleinfeller'schen Substanz erhalten. Wir glaubten daher, durch Einwirkung von nur zwei Sauerstoffäquivalenten als Hauptprodukt die Kleinfeller'sche Verbindung zu gewinnen, denn es ist theoretisch durchaus möglich, daß das entstandene Benzil zum Teil aus dem oxydativen Abbau der primär entstandenen Kleinfeller'schen Verbindung herrührt. Als für diesen Zweck am besten geeignet erschien uns die Verwendung von Selendioxyd.

622) mit Selendioxyd in Dioxan

Wir führten die Oxydation mit etwa 25 % Überschuß an Selendioxyd in wasserfreiem Dioxan, dem einige zehntel Milliliter Wasser zugesetzt wurden, durch. Nach 14 stündigem Kochen am Rückfluß wurde vom abgeschiedenen Selen abfiltriert und das gelbe Filtrat mit Methanol versetzt. Das Gemisch wurde über Nacht stehen gelassen und vom nochmals abgeschiedenen Selen abfiltriert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum erhielten wir als Rückstand ein zähes eigelbes Öl. Dieses wurde mit Methanol aufgeköcht; beim Abkühlen fiel ein körniger intensiv gelber Niederschlag aus, der aus Eisessig umkristallisiert bei 209° schmelzende gelbe Nadeln lieferte, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus Butanol nunmehr einen Schmelzpunkt von 213° zeigten. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Kleinfeller'schen Produkt ergab keine Depression. Die Ausbeute betrug 64 % d. Th.

Aus der Mutterlauge konnten wir bei weiterem Einengen gelbliche Kristalle erhalten. Da der Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren noch sehr unscharf war, lösten wir diese in Benzol und reinigten sie über eine Säule mit Aluminiumoxyd nach Brockmann. Dabei bildeten sich eine gelbgrüne und eine gelbe Zone aus. Aus der gelbgrünen Zone konnten wir nach dem Aufarbeiten grünstichige Spieße vom Schmelzpunkt 126° isolieren. Sie wurden mittels Mischschmelzpunkt als das Ausgangsmaterial identifiziert. Die Ausbeute betrug hier 18,7 %. Aus der zweiten Fraktion konnten wir nur eine sehr geringe Menge eines gelben Öles erhalten, das sich nicht zur Kristallisation bringen ließ und nicht näher untersucht wurde.

Aus dem farblosen Eluat konnte nichts isoliert werden.

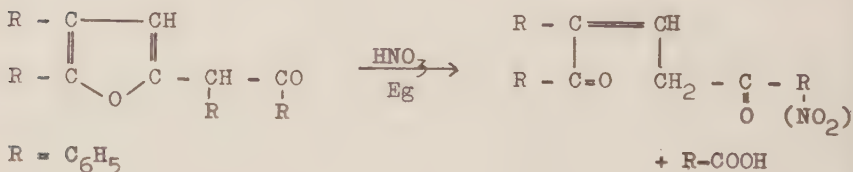
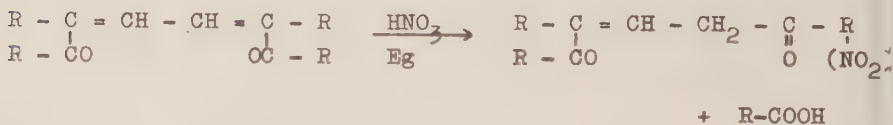
Dieses tatsächlich überraschende Ergebnis der Selendioxyd-oxydation läßt sich in keiner Weise mit dem von H. Fießelmann und F. Meisel angegebenen Reaktionsschema (Seite 43) vereinbaren. Entweder muß die Struktur der gelben Kleinfeller'schen Verbindung schon im Umwandlungsprodukt des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadiens-(1,3) vorgebildet sein, oder aber kommt der gelben Verbindung nicht die von H. Fießelmann und F. Meisel angegebene Konstitution eines 1-(Phenyl-benzoyl)-methylen-2-hydroxy-3-benzoyl-indens (V) zu. Zunächst aber untersuchten wir noch die Oxydation mit Salpetersäure in Eisessig.

623) mit Salpetersäure in Eisessig

Wie wir bereits erwähnten, erhielten wir bei der Oxydation des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadiens-(1,3) vom Schmelzpunkt 228° mit einem Salpetersäure-Eisessiggemisch schwach gelbe Spieße vom Schmelzpunkt 159° . Es interessierte uns deshalb besonders, wie sich das Umwandlungsprodukt vom Schmelzpunkt 126° gegenüber der Einwirkung von Salpetersäure in Eisessig verhält. Über die Oxydation von Furanderivaten mit Salpetersäure in Eisessig berichteten C. R. Bauer und R. E. Lutz⁴¹⁾. Sie erhielten bei der Oxydation des 2,3-Diphenyl-5-p-xenyl-furans unter Sprengung des Furanringes das gleiche Äthylen-derivat, aus dem sie zuvor durch Cyclisierung mit Zinkstaub in Essigsäureanhydrid-Essigsäuregemisch das eben genannte Furanderivat gewonnen hatten. Bei der Oxydation des Umwandlungsproduktes mit einem Salpetersäure-Eisessiggemisch im Verhältnis von 1 : 10 bei Raumtemperatur erhielten wir nach 6 stündigem Stehen schwach gelbe Spieße vom Schmelzpunkt 159° , die nach der Analyse durch Abspaltung einer Benzoylgruppe, Oxydation und gleichzeitigem Eintritt einer Nitrogruppe entstanden sein müssen. Die gebildete Benzoesäure konnten wir zu 46 % d. Th. isolieren. Die erhaltene Verbindung erwies sich mit der nach der gleichen Methode gewonnenen Substanz aus dem 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3) vom Schmelzpunkt 228° identisch.

Dieses Ergebnis könnten wir einmal als Beweis dafür anse-

hen, daß das Umwandlungsprodukt vom Schmelzpunkt 126° tatsächlich ein sterisches Isomeres des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadiens-(1,3) vom Schmelzpunkt 228° ist; andererseits könnte dieses Oxydationsprodukt aber auch durch Sprengung des Furanringes entstanden sein. Für den Reaktionsverlauf könnte folgender Reaktionsmechanismus angenommen werden:



Ob die Nitrogruppe allerdings in den angenommenen oder in einen anderen Phenylkern eingetreten ist, konnten wir nicht klären. Die erhaltene Verbindung von der Bruttoformel $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$ gab mit konzentrierter Schwefelsäure eine violettrote Färbung; beim Verdünnen mit Wasser fiel ein gelber Niederschlag aus. Die Eisen-III-chlorid-Reaktion verlief negativ.

63) Einwirkung von Reduktionsmitteln auf das Umwandlungsprodukt vom Schmelzpunkt 126°

631) Versuch der katalytischen Hydrierung

Da nach den bisherigen Versuchsergebnissen die Konstitutionsfrage weder in dem einen noch dem anderen Sinne eindeutig geklärt werden konnte, versuchten wir, durch katalytische Hydrierung dieser Frage näherzukommen. Bei Annahme der von H. Fiebelmann und F. Meisel vorgeschlagenen Formel eines sterischen Isomeren des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadiens-(1,3) vom Schmelzpunkt 228° läge ein α,β -ungesättigtes Keton vor. Über die katalytische Hydrierung von α,β -ungesät-

tigten Carbonylverbindungen berichteten H. A. Weidlich und M. Meyer-Delius ⁴²⁾. Ihre Ergebnisse lassen sich in folgender Regel zusammenfassen: Die Reaktionsprodukte einer katalytischen Hydrierung α, β -ungesättigter Carbonylverbindungen in saurem Medium lassen sich durch 1,2-Addition an die C=O- oder an die C=C-Doppelbindung deuten, in alkalischem Medium dagegen durch eine 1,4-Addition über das konjugierte System.

Wir führten daher die katalytische Hydrierung zunächst in saurem Medium, welches wir durch Zugabe einiger Tropfen Salzsäure zu dem als Lösungsmittel verwendeten Alkohol erreichten, durch. Als Katalysator benutzten wir Palladiumoxyd. Zu unserer Überraschung kam die anfängliche Wasserstoffaufnahme schon nach 10 Minuten zum Stillstand. Wir erhielten nach dem Aufarbeiten das eingesetzte Umwandlungsprodukt unverändert zurück. In einem erneuten Versuch führten wir daher die Hydrierung nunmehr mit reinem Essigester als Lösungsmittel und Platindioxyd als Katalysator durch. Aber auch hier kam die Wasserstoffaufnahme bereits nach einigen Minuten zum Stillstand.

Durch diese Ergebnisse, die versuchte Hydrierung des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadiens-(1,3) vom Schmelzpunkt 228° gelang auch nicht, war es daher nicht möglich, zu einer weiteren Klärung der Konstitutionsfrage zu gelangen.

Bei all diesen Reduktionsversuchen interessierte uns hauptsächlich die Frage, in welcher Form das zweite vorhandene Sauerstoffatom gebunden ist, da für das erste das Vorliegen als Benzoylgruppe bewiesen werden konnte. Für diesen Zweck erschien uns die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid am vorteilhaftesten.

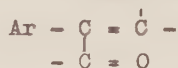
632) Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid

Die Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid auf das Umlagerungsprodukt untersuchten bereits H. Fiebelmann und H. Hoffmann ⁷⁾, die dabei ein gelbes Öl erhielten, welches nach der Analyse ein Mol Wasserstoff aufgenommen hat und die Bruttoformel $C_{30}H_{24}O_2$ besitzt. Die genannten Autoren nahmen hierbei an, daß in diesem Falle nicht eine Carbonylgruppe, son-

dern eine Doppelbindung hydriert wurde. Ihre Annahme stützten sie auf die Arbeiten von W. G. Brown ⁴³⁾, der nachwies, daß die Reduktion der Doppelbindung vor der Carbonylgruppe immer dann leicht eintreten soll, wenn die Gruppierung



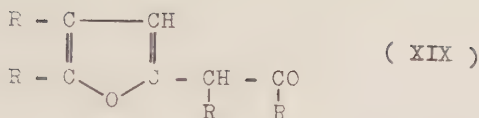
enthalten ist. Die erstgenannten Autoren nehmen dabei an, daß im Umwandlungsprodukt die Gruppierung



vorliegt, die die gleichen Eigenschaften wie die obere besitzen sollte.

Da das Umwandlungsprodukt in Äther schwer löslich ist, lösten wir es in einem Benzol/Äthergemisch. Zuerst wandten wir die berechnete Menge + 20 % Überschuß an Lithiumaluminiumhydrid an und erhielten nach dem Aufarbeiten ebenfalls ein hellgelbes Öl, welches sich nicht zur Kristallisation bringen ließ und nach der Analyse gleichfalls durch Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff entstanden ist. Bei unseren Kristallisationsversuchen machten wir aber eine interessante Entdeckung. Kochte man das Öl in Eisessig auf, so färbte sich die zunächst gelbe Lösung grünlich. Beim Abkühlen fielen dann gelbe Kristalle aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol/Alkohol und Butanol einen Schmelzpunkt von 286° zeigten und nach der Analyse sowie auch dem Mischschmelzpunkt mit dem bei der Alkalispaltung des Umwandlungsproduktes erhaltenen Produkt identisch waren. Dieses Ergebnis war aber nur dann möglich, wenn eine Carbonylgruppe reduziert wurde, und zwar die gleiche, die bei der Alkalispaltung als Benzoylgruppe abgespalten wurde. Worauf die Spaltung beim Erhitzen mit Eisessig zurückzuführen ist, können wir vorläufig nicht erklären.

Durch dieses Ergebnis dürfte aber ziemlich sicher sein, daß von beiden Sauerstoffatomen des Moleküls nur eines in Form einer Carbonylgruppe gebunden ist, während das andere nach unseren Überlegungen höchstwahrscheinlich als Äthersauerstoff vorliegt, das heißt, daß das Umwandlungsprodukt mit der Formel eines Furanderivates, des 2,3-Diphenyl-5-desyl-furans (XIX) durchaus vereinbar ist.



$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$

Weitere, mit der doppelten und auch dreifachen Menge des nötigen Lithiumaluminiumhydrids durchgeführte Reduktionsversuche lieferten ebenfalls die gleichen Ergebnisse.

Um aber alle Möglichkeiten einer eventuellen Reduktion der Doppelbindung auszuschließen, untersuchten wir daher zuletzt auch noch die Einwirkung von Natriumborhydrid, von dem bekannt ist, daß es nur Carbonylgruppen oder Säurechloride reduziert.

633) Einwirkung von Natriumborhydrid

Die Umsetzung mit Natriumborhydrid, von dem wir einen Überschuß anwendeten, führten wir in einem Gemisch von Dioxan und Methanol durch. Nach 24 stündiger Einwirkung wurde die Reaktionsmischung in üblicher Weise aufgearbeitet. Wir erhielten hierbei ein hellgelbes Öl, das in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und nicht zur Kristallisation zu bringen war. Auch nach dem Trocknen im Hochvakuum blieb das Öl zähflüssig. Wir machten die Beobachtung, daß dieses bei längerem Stehen an der Luft wahrscheinlich Zersetzung erleidet, weil dabei ein deutlich wahrnehmbarer Geruch nach Benzaldehyd auftrat. Wohl aus diesem Grund erbrachte eine Analyse keine reproduzierbaren Werte.

Eine Zusammenstellung der bisherigen experimentellen Ergebnisse, unter Berücksichtigung der auch von H. Fießemann und H. Hoffmann erhaltenen Befunde, ergibt folgendes Bild:

Für die Annahme, daß es sich beim Umwandlungsprodukt vom Schmelzpunkt 126° um ein sterisches Isomeres des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3) vom Schmelzpunkt 228° handelt, sprechen folgende Befunde:

1. die Chromsäureoxydation, die in 64%iger Ausbeute Benzil ergab. Wir können diesem Befund aber insofern nur eine beschränkte Beweiskraft zuerkennen, als wir uns durchaus vor-

stellen könnten, daß das Benzil das Abbauprodukt eines primär entstandenen Oxydationsproduktes ist, da es ja möglich ist, durch Oxydation des Umwandlungsproduktes die Kleinfeller'sche Verbindung zu erhalten.

2. die gelbe Farbe des Alkalispaltproduktes
3. die übereinstimmenden Ergebnisse bei der Oxydation des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadiens-(1,3) vom Schmelzpunkt 228° sowie des Umwandlungsproduktes mit Salpetersäure in Eisessig
4. die UV-Absorptionskurve, die eine für eine Umwandlung in eine cis-trans-Verbindung entsprechende Verschiebung ins Kurzwelligere und eine entsprechende Erniedrigung der Extinktion des Maximums der K-Bande zeigt.

Während sich die hier aufgeführten Befunde mit einiger Wahrscheinlichkeit mit der Struktur eines 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadiens-(1,3) vereinbaren lassen, dürften die folgend angeführten Tatsachen kaum mit der Konstitution eines 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadiens-(1,3) übereinstimmen:

1. die Bildung von Desoxybenzoin und Benzaldehyd bei der Ozonspaltung
2. die Entstehung der gelben Kleinfeller'schen Verbindung bei der Chromsäureoxydation und Ozonisation, vor allem aber bei der Selendioxyd-Oxydation, bei der sie als Hauptprodukt auftritt,
3. die glatte Bromaddition, während die beiden anderen isomeren Butadienderivate Brom nicht anlagern,
4. die Abspaltung einer Benzoylgruppe mit 1 n methanolischer Natronlauge,
5. die Bildung eines Monoxims.

Dagegen läßt das Ergebnis der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid keinen eindeutigen Befund zu, wenngleich wir mit großer Wahrscheinlichkeit die Reduktion einer Carbonylgruppe annehmen müssen, denn anders wäre das beim Behandeln des Reaktionsproduktes mit Eisessig erhaltene Resultat nicht zu erklären.

Nach diesen experimentellen Befunden glauben wir, daß die vorgeschlagene Konstitution eines 2,3-Diphenyl-5-desyl-furans (XIX) den erhaltenen Ergebnissen besser gerecht wird als die Annahme eines 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadiens-(1,3).

7) Versuche zur Konstitutionsaufklärung der gelben Kleinfeller'schen Verbindung vom Schmelzpunkt 212°

Wie schon eingangs erwähnt, schlug H. Kleinfeller ¹⁾ für das gelbe bei 212° schmelzende Dehydratisierungsprodukt die Konstitution eines 1,2,2,6-Tetraphenyl-hexin-(3)-trions-(1,5,6) (II) vor. Er versuchte auch, durch Herstellung von Derivaten und Isolierung von Abbauprodukten die Konstitution dieser Verbindung sicherzustellen. So erhielt Kleinfeller bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf die gelbe Substanz eine farblose, bei 237° schmelzende Verbindung, die er zunächst als ein Trioxim ansah, für die er aber in einer späteren Arbeit die Formulierung "als formal dem Trioxim entsprechend" wählte. Seine Versuche, die Diketongruppierung durch Überführung in ein Chinoxalinderivat zu beweisen, waren erfolglos. Dagegen konnte er feststellen, daß sich die gelbe Verbindung unter Verbrauch von zwei Mol Alkali in zwei Mol Benzoesäure spalten ließ. Weitere durchgeführte Abbauprobversuche mit Ozon, Hypobromit und Bleitetraacetat führten zu keinem Ergebnis; außer reichlich Benzoesäure konnten keine definierten Abbauprodukte erhalten werden.

Weitere von H. Fiebelmann und F. Meisel ³⁾ in dieser Richtung durchgeführte Versuche, die Konstitution der gelben Verbindung, für die die genannten Autoren aufgrund ihrer Ergebnisse nunmehr die Struktur eines 1-(Phenyl-benzoyl)-methylen-2-hydroxy-3-benzoyl-indens (V) vorschlugen, führten wohl zu einigen Ergebnissen, doch konnten H. Fiebelmann und F. Meisel den Beweis für die vorgeschlagene Konstitution auch nicht erbringen.

Für das von H. Kleinfeller bei der Umsetzung mit Hydroxylamin-chlorhydrat erhaltene, bei 237° schmelzende und von ihm als Trioxim angesehene Produkt konnten H. Fiebelmann und F. Meisel aufgrund ihrer Untersuchungen feststellen, daß es sich

hierbei nicht um ein Trioxim, sondern um ein Dioxim handelt.

Weiterhin fanden bereits H. Fießelmann und J. Ribka ²⁾, daß die gelbe Verbindung außer einem schon von H. Kleinfeller beschriebenen Monosemicarbazon vom Schmelzpunkt 243° auch ein Mono-2,4-dinitro-phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 253° bildet.

Während H. Kleinfeller bei seinen Abbauprodukten nur Benzoesäure als Abbauprodukt isolieren konnte, gelang es H. Fießelmann und F. Meisel, bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig neben Benzoesäure auch Benzil zu fassen.

Da nach den bisherigen Ergebnissen aber weder die eine noch die andere der beiden vorgeschlagenen Konstitutionsformeln bewiesen werden konnte, haben wir die gelbe Kleinfeller'sche Verbindung weiter untersucht mit dem Ziel, definierte Reaktionsprodukte zu erhalten. Als erstes interessierte uns das Verhalten der gelben Substanz gegenüber der Einwirkung von Oxydationsmitteln.

71) Oxydationsversuche mit der Kleinfeller'schen Verbindung

Die bereits vorstehend diskutierten Oxydationsergebnisse erbrachten in allen Fällen praktisch das gleiche Resultat, nämlich den Abbau zur Benzoesäure und unter Umständen auch nur bis zum Benzil, denn die Entstehung von Benzoesäure könnten wir auch aus der Weiteroxydation des primär entstehenden Benzils erklären. Nun hatten aber H. Kleinfeller und F. Eckert ¹⁾ bei der Permanganatoxydation neben Benzil noch eine farblose Substanz vom Schmelzpunkt 264° erhalten. Bei der Dehydratisierung des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) mittels Schwefelsäure erhielten die genannten Autoren ein Gemisch von isomeren Produkten der Bruttoformel $C_{30}H_{20}O_3$, darunter eine farblose Verbindung, ebenfalls vom Schmelzpunkt 264° . Da ein Mischschmelzpunkt keine Depression zeigte, sahen sie die beiden Substanzen als identisch an. Dieser Befund erschien uns ziemlich unwahrscheinlich, denn wir konnten uns nicht erklären, wie bei einem oxydativen Abbau unverändertes, wenn auch isomeres Ausgangsmaterial isolierbar ist, wenn die Oxydation mit einem Überschuß an Oxy-

dationsmittel durchgeführt wurde.

Wir untersuchten daher nochmals die Einwirkung von Kaliumpermanganat.

711) mit Kaliumpermanganat

Bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton, die wir bei Raumtemperatur durchführten, erhielten wir als Hauptabbauprodukt ebenfalls Benzil, daneben auch eine farblose, fast alkoholunlösliche Verbindung vom Schmelzpunkt $282 - 283^{\circ}$. Nach der Analyse handelte es sich um eine Substanz von der Bruttoformel $C_{13}H_{10}O$, also im Gegensatz zu den früheren Angaben um kein isomeres Produkt.

712) mit Salpetersäure in Eisessig

Diese Oxydation ergab neben etwas Benzoesäure und nicht umgesetztem Ausgangsprodukt nur eine geringe Menge eines zähen gelben Oles, das aus Substanzmangel nicht näher untersucht wurde.

Eine Betrachtung der bisherigen Oxydationsbefunde zeigt, daß die von H. Fießelmann und F. Meisel vorgeschlagene Konstitution eines 1-(Phenyl-benzoyl)-methylen-2-hydroxy-3-benzoyl-indens ebenso wie die von H. Kleinfeller angenommene Formel eines 1,2,2,6-Tetraphenyl-hexin-(3)-trions-(1,5,6) für das gelbe Produkt ziemlich unwahrscheinlich ist. Im ersten Fall ist wohl die Bildung des Benzils leicht erklärlich, aber die bei der Oxydation eines Indenderivates stets auftretende Phtal- bzw. Homophtalsäure konnte niemals gefaßt werden. Im zweiten Fall ist das Entstehen der Benzoesäure nach der Formel ohne weiteres erklärbar, aber das Auftreten von Benzil bei der Permanganatoxydation ist wiederum mit der Struktur nicht vereinbar.

Jedenfalls zeigten diese Befunde, daß wir wohl mit größter Wahrscheinlichkeit die von H. Kleinfeller vorgeschlagene Formel ausschließen können, während wir an der von H. Fießelmann und F. Meisel vorgeschlagenen Konstitution nach den bisherigen Ergebnissen starke Zweifel hegen.

Wir untersuchten daher zunächst das Reaktionsverhalten der

tionsauslösenden Katalysatoren wie Methanol und Siedesteinchen, keinerlei Reaktion beobachteten. Gleichfalls verliefen Versuche in absolut wasserfreiem Medium erfolglos. Wir erhielten in allen Fällen die eingesetzte Substanz quantitativ zurück.

Da uns aber die erfolglosen Versuche mit Diazomethan nicht beweisend genug erschienen, das Vorliegen einer Hydroxylgruppe zu bezweifeln, versuchten wir daher noch, mit anderen Mitteln zu einem eventuellen Nachweis der Hydroxylgruppe zu gelangen.

73) Einwirkung von Acetylierungsmitteln auf die gelbe Kleinfeller'sche Substanz

731) Versuch mit Essigsäureanhydrid in Pyridin

Wir führten hierbei die Acetylierung in Pyridin durch, um eine mögliche C-Acetylierung auszuschließen. Aber auch hier waren die verschiedenen Versuche erfolglos. Wir erhielten die eingesetzte Substanz quantitativ zurück.

732) Versuch mit Keten

Als letztes Acetylierungsmittel versuchten wir noch den Umsatz mit Keten. Trotz bis zu zwei Stunden dauernder Einwirkung von Keten auf die in absolutem Chloroform gelöste Substanz, erhielten wir auch hier die eingesetzte Substanz restlos zurück.

Nachdem wir weder mit Diazomethan, noch mit Acetylierungsmitteln einen Umsatz erzielen konnten, untersuchten wir nunmehr noch die Einwirkung von Halogenierungsmitteln.

74) Einwirkung von Halogenierungsmitteln

Bei der Einwirkung von Brom auf die gelbe Verbindung erhielten H. Kleinfeller und F. Eckert ein gelbes, nicht näher untersuchtes Produkt vom Schmelzpunkt 170° (Z). Wir untersuchten daher zunächst die Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die in Benzol suspendierte Substanz geht diese unter Blutrotfärbung

in Lösung. Wir erhielten jedoch nach dem Zersetzen und Aufarbeiten neben etwas verharzten Anteilen nur das Ausgangsprodukt zurück. Dagegen gewannen wir bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid in der Wärme neben verkohlten Anteilen ein phosphorhaltiges Additionsprodukt. Dieses ließ sich aber nicht umkristallisieren, da dabei immer das Ausgangsprodukt erhalten wurde.

Versuche, die Umsetzung mit Phosphoroxychlorid im Bombenrohr durchzuführen, lieferten fast vollständig verkohlte Produkte.

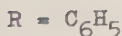
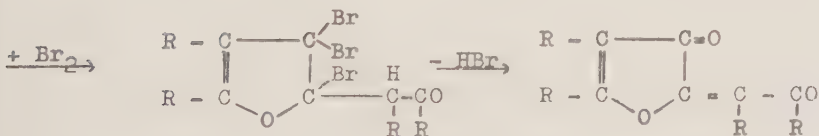
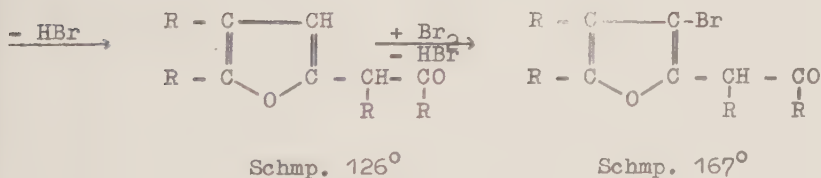
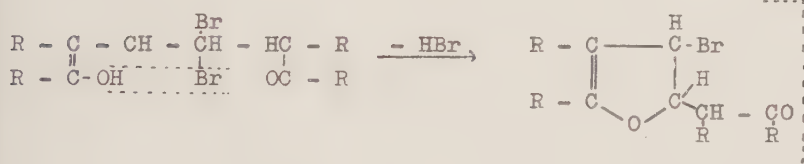
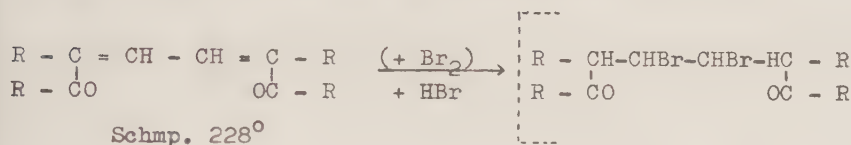
Da weder mit Diazomethan, noch Essigsäureanhydrid, Keten und Phosphorhalogeniden das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe nachweisbar war, müssen wir nach diesen Ergebnissen annehmen, daß die von H. Fießelmann und F. Meisel vorgeschlagene Indenform nicht in der Hydroxyform vorliegen kann, sondern wahrscheinlicher in der Ketoform. Die Bildung eines Dioxims statt eines für die drei angenommenen Ketogruppen möglichen Trioxims könnten wir auf eventuelle sterische Behinderung einer Carbonylgruppe zurückführen.

Da wir nach den bisherigen Resultaten keinerlei Angaben über die Bindungsform des dritten Sauerstoffs machen können, versuchten wir daher zunächst die Frage zu klären, in welcher Bindungsform der dritte Sauerstoff vorliegt.

Dafür kämen nur zwei Möglichkeiten in Betracht, entweder die bereits diskutierte Form einer sterisch behinderten Carbonylgruppe oder das Vorliegen einer Äthersauerstoffbindung. Für diese käme entweder ein Pyran- oder Furanring in Frage, denn der Ringschluß nach beiden Richtungen liegt durchaus im Bereich des Möglichen.

Nach unseren mit dem 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3) vom Schmelzpunkt 228° und dem Umwandlungsprodukt vom Schmelzpunkt 126° erhaltenen Befunden erschien uns die Cyclisierung zum Furanring am wahrscheinlichsten. Wir nehmen daher für das gelbe Kleinfeller'sche Produkt die Konstitution eines 2,3-Diphenyl-5-desyriden-dihydro-furanons-(4) an (XXIII). Für die Bildung dieser Verbindung könnte folgendes Reaktionsschema in Betracht kommen, wobei der durch Bromanlagerung und

Bromwasserstoffabspaltung zunächst in geringer Menge entstehende Bromwasserstoff die Umlagerung zum bromfreien Produkt vom Schmelzpunkt 126° bewirkt. Durch weitere Bromeinwirkung kann sich dann das Monobromprodukt vom Schmelzpunkt 167° bzw die gelbe Kleinfeller'sche Verbindung bilden.

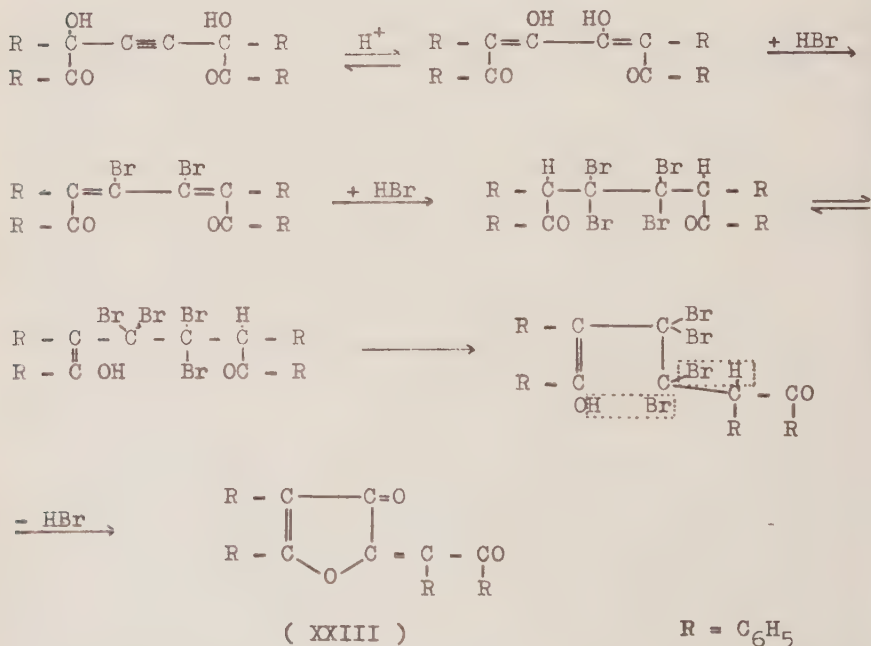


(XXIII)

Dieses Reaktionsschema, vom 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3) ausgehend, läßt sich allerdings nicht so zwanglos erklären wie das auf Seite 10 von H. Fiebelmann und F. Meisel beschriebene. Die Schwierigkeiten liegen hierbei darin, daß es nicht möglich war, eine Anzahl der auftretenden Zwischenstufen zu isolieren.

In ähnlicher Weise wie oben glauben wir, den Reaktionsablauf bei der Entstehung der gelben Kleinfeller'schen Ver-

bindung durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) deuten zu können. Das Butindiol erfährt in Lösung bei der Einwirkung von Säure sofort eine Umlagerung in die isomere Butadienform, wobei die Hydroxylgruppen durch Brom ersetzt werden. Die weitere Einwirkung von Bromwasserstoff führt zu einem gesättigten Tetra-bromderivat, welches sich unter Bromwasserstoffabspaltung zum 2,3-Diphenyl-5-desyliden-dihydrofuranon-(4) (XXIII) cyclisiert.



Um die angenommene Äthersauerstoffbindung sicher beweisen zu können, ließen wir von der Kleinfeller'schen Verbindung eine UR - Aufnahme ⁺⁾ machen. Insbesondere interessierte uns

+) Für die Durchführung und Begutachtung der UR-Aufnahme sind wir Herrn Dr. W. Brügel von der Badischen Anilin und Soda-Fabrik Ludwigshafen zum Dank verpflichtet.

dabei die Frage, ob die Verbindung als Furanderivat vorliegt oder nicht. Leider entsprach das Ergebnis nicht den daran geknüpften Hoffnungen. Herr Dr. W. Brügel teilte uns mit, daß es eine spezielle Furanbande nicht gibt (nach Literaturangaben existieren 23 mögliche Furanbanden) und weiterhin, daß das Molekül zu groß und zu kompliziert gebaut ist. Eine Deutung ist infolge Fehlens von Vergleichsspektren nicht möglich.

Nachdem wir durch die UR-Aufnahme keine Klärung der Bindungsform des dritten Sauerstoffs erhalten konnten, versuchten wir, dies durch chemische Methoden zu erreichen.

76) Einwirkung von Reduktionsmitteln auf die gelbe Kleinfeller'sche Verbindung vom Schmelzpunkt 212°

Beim Umsatz mit Reduktionsmitteln hofften wir, durch Isolierung der dabei entstehenden Alkohole die Zahl der tatsächlich vorhandenen Carbonylgruppen bestimmen zu können, da wir ja durch unsere vorhergehenden Versuche das Vorliegen einer Hydroxylgruppe ausschließen konnten. Am besten geeignet für diesen Zweck erschien uns die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid.

761) Umsatz mit Lithiumaluminiumhydrid

Die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid wurde bereits von H. Fießelmann und H. Hoffmann durchgeführt. Sie erhielten dabei einen zähen, öligen gelben Rückstand, aus dem sie eine geringe Menge intensiv gelber Nadeln vom Schmelzpunkt $151 - 152^{\circ}$ isolierten, welchen nach der Analyse die Bruttoformel $C_{30}H_{24}O_2$ zukam. Die genannten Autoren glaubten, die Entstehung dieser Verbindung durch eine Hydrierung der Ausgangssubstanz mit nachfolgender Wasserabspaltung erklären zu können.

Wir führten die Reduktion der gelben Verbindung unter wechselnden Bedingungen, wie verschiedene Mengen von Lithiumaluminiumhydrid, unterschiedliche Reaktionsdauer und Verwendung wechselnder Lösungsmittelgemische, durch. Wir erhielten in allen Fällen ein zähes gelbes Öl, welches beim Trocknen im Hochvakuum zu einer klaren glasigen Masse erstarrte. Der

Erweichungspunkt lag bei $33 - 38^{\circ}$. Das Produkt war in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich; nur mit Petroläther bildete es eine zähe Schmiere. Unsere zahlreichen Versuche, aus dem Öl kristalline Anteile zu erhalten, waren von wenig Erfolg begleitet. Bei seiner Behandlung mit einem Gemisch von Alkohol und Essigester schied sich nach einigen Tagen eine sehr geringe Menge farbloser Kristalle ab, die nach dem Umkristallisieren aus Benzol/Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 194° erhalten wurden. Nach der Analyse kam der Substanz die Bruttoformel $C_{30}H_{24}O_3$ zu; vom Ausgangsprodukt wurden also zwei Mol Wasserstoff aufgenommen. Eine nähere Untersuchung dieser Verbindung war wegen der geringen Menge leider nicht möglich. Trotz vieler Versuche konnten wir aus den gelben Ölen keine weiteren kristallinen Produkte erhalten. Ebenso blieben Versuche, durch Umsatz mit Keten und auch Essigsäureanhydrid in Pyridin kristalline Acetylierungsprodukte zu gewinnen, erfolglos. Wir isolierten immer nur ölige und schmierige Reaktionsprodukte. Bei der chromatographischen Reinigung des mit Keten behandelten Reaktionsproduktes über eine Säule mit Aluminiumoxyd nach Brockmann waren nur geringfügige Unterschiede in der Intensität der gelben Färbung zu beobachten. Nach dem Aufarbeiten erhielten wir nur ein gelbes Öl, welches im Hochvakuum getrocknet wurde, und dessen Analyse die Bruttoformel $C_{34}H_{28}O_5$ ergab. Dieses Resultat deutete auf den Eintritt von zwei Acetylgruppen hin. Den öligen Zustand konnten wir auf das Vorliegen eines Racemgemisches zurückführen, da bei der Reduktion der Carbonylgruppen zwei asymmetrische Kohlenstoffatome gebildet wurden. Die Resultate der Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion deuteten also mit großer Wahrscheinlichkeit auf das Vorhandensein von nur zwei Carbonylgruppen hin. Da wir die erhaltenen Befunde aber nicht eindeutig beweisen konnten, versuchten wir, durch katalytische Hydrierung der gelben Verbindung zu einem besseren Ergebnis zu kommen.

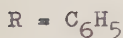
762) Katalytische Hydrierung

Da wir nach der Struktur des Furanderivates mit dem Vorliegen einer α,β -ungesättigten Carbonylgruppierung rechnen

mußten, führten wir die Hydrierung nach der von A. Weidlich und M. Meyer-Delius ⁴²⁾ angegebenen Vorschrift durch. Als Lösungsmittel verwendeten wir reinen Alkohol, dem bis zur sauren Reaktion gegen Lackmus einige Tropfen Salzsäure zugesetzt wurden, als Katalysator Palladiumoxyd. Nach dem von den oben erwähnten Autoren diskutierten Reaktionsmechanismus konnten wir mit der Bildung folgender Verbindung rechnen: Durch 1,2-Addition an die C=O-Doppelbindung mit der Entstehung eines ungesättigten Alkohols:



während durch 1,2-Addition an die C=C-Doppelbindung ein gesättigtes Keton entstehen könnte:



Es war aber durchaus möglich, daß beide Reaktionen nebeneinander verliefen, ferner, daß der ungesättigte Alkohol weiterhydriert wurde zum ungesättigten und weiter zum gesättigten Kohlenwasserstoff. Es war aber außerdem möglich, daß die Seitenkettendoppelbindung und die Ringcarbonylgruppe hydriert wurden. Welcher der einzelnen Reaktionsmechanismen tatsächlich ablief, können wir vorläufig nicht sagen.

Bei der Durchführung der Hydrierung erfolgte die für ein Mol Wasserstoff berechnete Aufnahme innerhalb von 15 Minuten; die weitere Aufnahme ging bedeutend langsamer vor sich. Nach 5 Stunden waren etwas mehr als zwei Mol aufgenommen. Da die Wasserstoffaufnahme bei diesem Punkt schon sehr langsam vor

sich ging, wurde die Hydrierung abgebrochen. Nach dem Aufarbeiten erhielten wir ein gelbes Öl, welches mit Alkohol aufgekocht wurde. Beim Abkühlen schieden sich farblose sechseckige Platten und drusenförmig vereinigte Spieße ab; beide zeigten den gleichen Schmelzpunkt von $149 - 150^{\circ}$. Auch die Analyse der beiden Kristallformen ergab die gleichen Werte. Die Verbindung war demnach polymorph. Es handelte sich dabei um ein Produkt von der Bruttoformel $C_{30}H_{24}O_3$. Die Ausgangssubstanz hatte also zwei Mol Wasserstoff aufgenommen. Mit konzentrierter Schwefelsäure färbte sich die Verbindung gelb, bei Zusatz von etwas Wasser schlug die Farbe nach kirschrot um, bei starker Verdünnung fiel die Substanz fast farblos aus. Da wir die Verbindung für eine UV-Aufnahme rein brauchten, reinigten wir sie chromatographisch über eine Säule mit Aluminiumoxyd nach Brockmann. Hierbei beobachteten wir überraschenderweise nur eine breite gelbe Zone. Aus den vorher und nachher erhaltenen farblosen Eluaten konnten wir nichts isolieren. Aus dem gelben Eluat erhielten wir nach dem Aufarbeiten schwach gelbe sechseckige Stäbchen und drusenförmig vereinigte Spieße. Die Substanz zeigte einen Schmelzpunkt von $139 - 140^{\circ}$. Die Analyse ergab die gleichen wie oben erhaltenen Werte. Wir müssen daher annehmen, daß an der Säule eine Isomerisierung eingetreten war. Ein Versuch, die eventuell entstandenen Hydroxylgruppen nachzuweisen, indem wir die Substanz mit Keten behandelten, blieb ohne Erfolg. Wir erhielten die eingesetzte Substanz restlos zurück. Mit Acetylchlorid in Pyridin bei Raumtemperatur gewannen wir nur eine braune Schmiere, die wir wegen Substanzmangel nicht aufarbeiten konnten. Die Einwirkung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin blieb ebenfalls ohne Erfolg. Wir konnten also weder eine Hydroxyl- noch eine Ketogruppe nachweisen. Hierbei können wir aber auch mit sterischer Hinderung rechnen.

Vereinigen wir die Befunde der Lithiumaluminiumhydridreduktion und der katalytischen Hydrierung, so finden wir, daß in beiden Fällen eine Aufnahme von zwei Mol Wasserstoff erfolgte. Da aber aufgrund der angenommenen α, β -ungesättigten Carbonylgruppen eine Reduktion sowohl der Carbonylgruppe als auch der C=C-Doppelbindung möglich war, versuchten wir, eine

Klärung dadurch zu erhalten, daß wir die UV-Aufnahmen der gelben Verbindung mit der der hydrierten verglichen.

762a) UV-Aufnahmen der Kleinfeller'schen Verbindung vom Schmelzpunkt 212° und der hydrierten Kleinfeller'schen Substanz vom Schmelzpunkt 139°

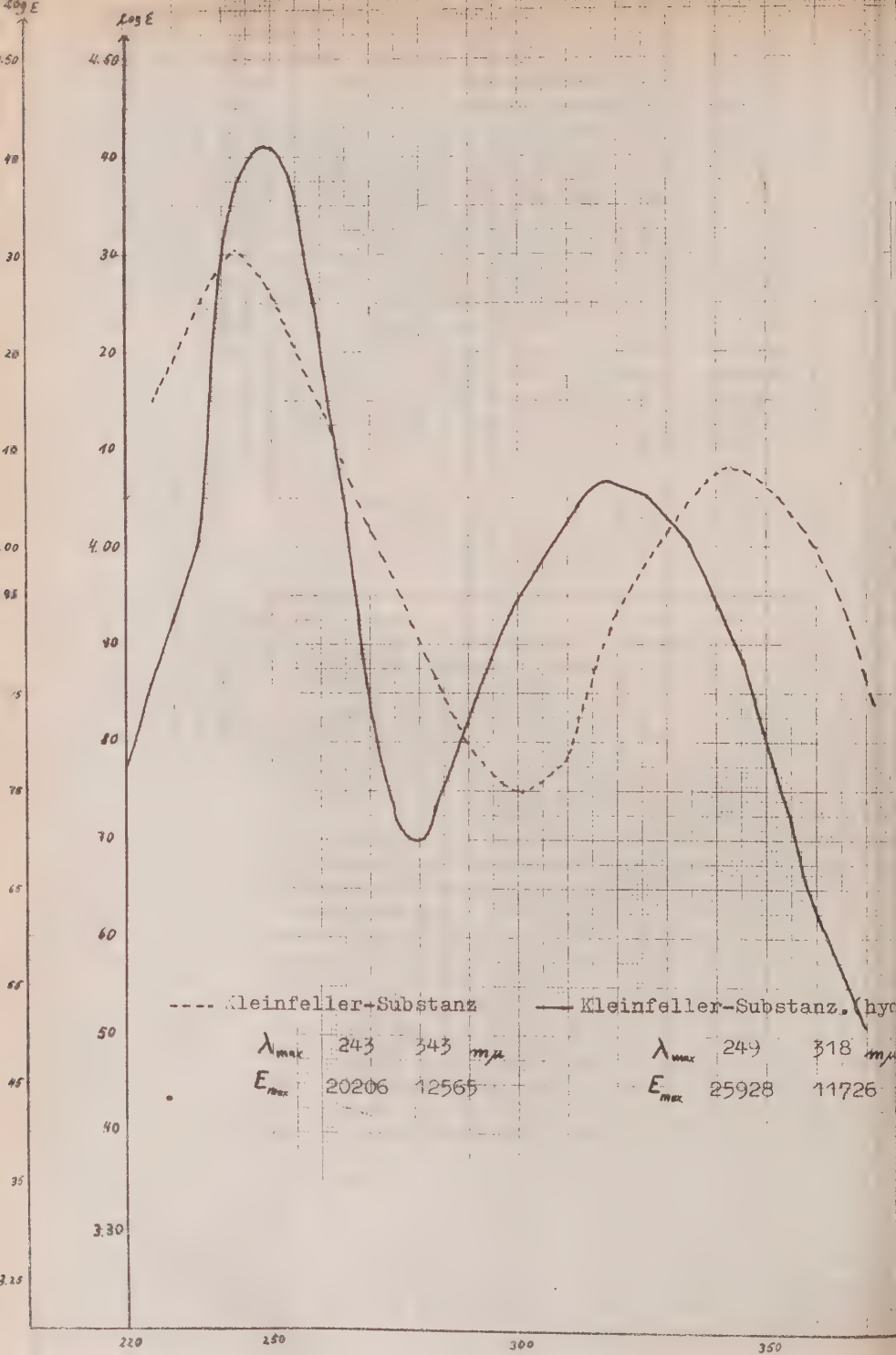
Die Substanzen wurden zur Vorreinigung mehrere Male bis zum konstanten Schmelzpunkt umkristallisiert, danach über eine Säule mit Aluminiumoxyd nach Brockmann chromatographisch gereinigt und nochmals aus reinem Lösungsmittel umkristallisiert.

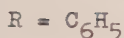
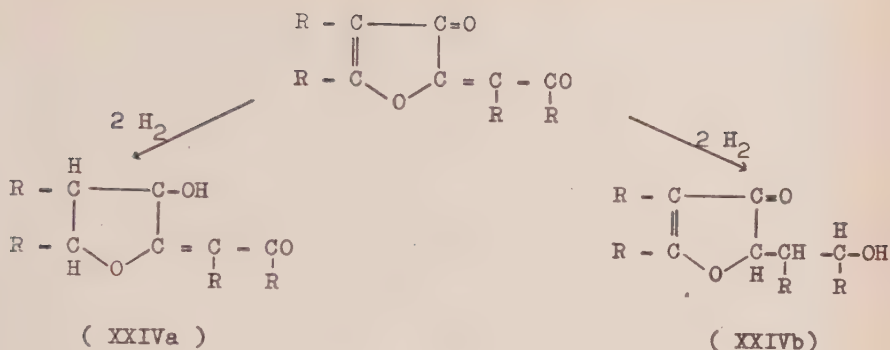
Zur UV-Aufnahme lösten wir beide Produkte in absolutem Chloroform, welches zuvor nach der Vorschrift von G. Hesse und H. Schildknecht⁴⁴⁾ gereinigt wurde. Die UV-Absorptionskurven wurden mit einem Zeiss Orton M 4 λ aufgenommen.

Der ähnliche Verlauf der beiden Absorptionskurven zeigt, daß durch die Aufnahme von zwei Mol Wasserstoff keine große Veränderung im Molekül eingetreten ist und dadurch eine Deutung der erhaltenen Verbindung kaum möglich ist.

Die praktische Übereinstimmung der beiden Maxima von 243 und 249 m weist unter Umständen darauf hin, daß eine α,β -unersättigte Ketongruppe wahrscheinlich erhalten blieb. Die Verschiebung des zweiten Maximums der hydrierten Verbindung um 25 m in den kurzwelligeren Bereich deutet auf eine Veränderung der Konjugation hin. Allerdings ist die Substanz durch die Anwesenheit der vier Phenylkerne so stark konjugiert, daß die Aufnahme von zwei Mol Wasserstoff sich nur geringfügig bemerkbar machen konnte.

Bei Berücksichtigung der angenommenen Struktur eines 2,3-Diphenyl-5-desyriden-dihydrofuranons-(4) könnte bei Annahme einer unveränderten α,β -ungesättigten Ketogruppe entweder die Reduktion des Ringcarbonylsauerstoffs und der Ring Doppelbindung oder die der Seitenkette stattgefunden haben. Im ersten Fall könnte also ein 2,3-Diphenyl-5-desyriden-4-hydroxy-tetrahydrofuran (XXIVa), im zweiten Fall ein 2,3-Diphenyl-5-[1'-(1,2-Diphenyl-äthanol-2')] -dihydrofuranon-(4) (XXIVb)





Versuche, die Carbonylgruppe mit alkoholischer 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung, sowie mit Hydroxylaminchlorhydrat in Pyridin nachzuweisen, blieben erfolglos.

77) Umlagerung der gelben Kleinfeller'schen Verbindung durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure

Die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf die gelbe Verbindung wurde bereits von H. Kleinfeller und F. Eckert beschrieben. Sie erhielten hierbei farblose viereckige Blättchen vom Schmelzpunkt 230° , denen nach der Analyse die Bruttoformel $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_3$ zukommt und die demnach ein Isomeres der gelben Verbindung darstellen.

Wir führten diese Umlagerung ebenfalls durch und konnten die Befunde von H. Kleinfeller und F. Eckert bestätigen. Die Darstellung und Isolierung dieser Verbindung ist, worauf die erwähnten Autoren auch hinwiesen, mit sehr großen Verlusten verbunden.

Bei einem Versuch der Chromsäureoxydation mit diesem Produkt erhielten wir zu unserer Überraschung fast 70 % der eingesetzten Substanz unverändert zurück. Daneben entstand eine geringe Menge eines roten schmierigen Öles, das nicht näher untersucht werden konnte. Ein ähnliches Ergebnis zeigte eine bei Raumtemperatur durchgeführte Permanganatoxydation, wobei wir das eingesetzte Produkt fast restlos unverändert zurück-

erhielten.

Diese Ergebnisse zeigen jedenfalls, daß das Umlagerungsprodukt schwieriger zu oxydieren ist als die gelbe Kleinfeller'sche Verbindung.

Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin reagiert die Verbindung unter Bildung eines Mono-2,4-dinitrophenylhydrazons vom Schmelzpunkt 251° .

Weitere Versuche konnten wegen Substanzmangels nicht mehr durchgeführt werden.

Bei einer Zusammenfassung aller mit der gelben Kleinfeller'schen Verbindung erhaltenen Ergebnisse können wir folgende Tatsachen feststellen:

Die von H. Kleinfeller vorgeschlagene Formel eines 1,2,2,6-Tetraphenyl-hexin-(3)-trions-(1,5,6) für die gelbe bei 212° schmelzende Verbindung können wir mit voller Sicherheit ausschließen. Gegen die Kleinfeller'sche Formulierung sprechen folgende Befunde:

1. die Bildung aus dem dimeren Methylen-desoxybenzoin
2. die Entstehung aus dem 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3) bei der Einwirkung von Brom
3. die Entstehung aus dem Umwandlungsprodukt vom Schmelzpunkt 126° bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln
4. die Entstehung von Benzil bei der Permanganatoxydation, was nach der vorgeschlagenen Formel nicht möglich ist
5. die Unmöglichkeit des Nachweises der Diketon-Gruppierung

Wenngleich wir nach unseren Resultaten keinen endgültigen Beweis dafür liefern konnten, daß die von H. Fießelmann und F. Meisel für die gelbe Kleinfeller'sche Verbindung vorgeschlagene Konstitution eines 1-(Phenyl-benzoyl)-methylen-2-hydroxy-3-benzoyl-indens ebenfalls nicht stimmen kann, so zeigen doch eine ganze Reihe von Versuchen, daß die vorgeschlagene Formel wenig wahrscheinlich ist. Dafür sprechen folgende Befunde:

1. die bei einer Oxydation eines Indenderivates stets auftretende Phthalsäure konnte in keinem Falle gefaßt werden

2. die Entstehung der Kleinfeller'schen Verbindung durch Oxydation des bei 126° schmelzenden Umwandlungsproduktes ist weder mit dem von H. Fießelmann und F. Meisel angenommenen Reaktionsmechanismus, noch mit der Inden- bzw. Indanformel vereinbar
 3. der Nachweis der Hydroxy-Form gelang weder mit Diazomethan, noch mit Essigsäureanhydrid, Keten oder Phosphorhalogeniden
 4. die Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid weist auf das Vorhandensein von nur zwei Carbonylgruppen hin
 5. die Bildung eines Dioxims statt eines möglichen Trioxims
- Dagegen lieferte die katalytische Hydrierung keine Klarheit. Die erhaltenen Befunde beweisen jedenfalls mit großer Wahrscheinlichkeit, daß die Struktur eines Indenderivates für die Kleinfeller'sche Verbindung sehr fraglich ist. Wir glauben vielmehr, daß die Struktur eines 2,3-Diphenyl-5-desyldien-dihydrofuranons-(4) (XXIII) sich mit den erhaltenen Ergebnissen am besten vereinbaren läßt.

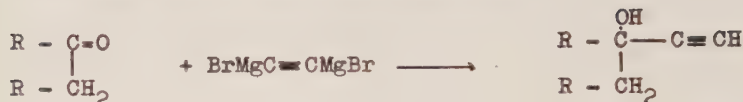
- 8) Über das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzyl-butindiol-(1,4) und sein Reaktionsverhalten

Nachdem wir beim 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) nachweisen konnten, daß es in saurer Lösung sehr leicht zum isomeren Butadienkörper Umlagerung erleidet, interessierte uns daher auch das Verhalten eines ähnlich gebauten Butindiols, in dem die Carbonylgruppen durch Benzylgruppen ersetzt sind.

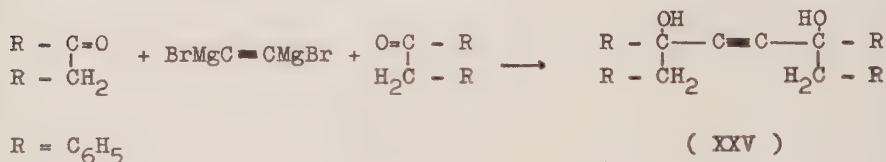
- 81) Darstellung des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzyl-butindiols-(1,4)

Wir versuchten zunächst die Darstellung nach der Methode von Favorski ¹¹⁾, erhielten aber trotz wiederholter Änderung der Reaktionsbedingungen immer das eingesetzte Desoxybenzoin zurück. Wir führten daher die Synthese durch Umsatz mit dem Acetylenbismagnesiumbromid durch. Hierbei konnte sich entweder nur ein Mol Desoxybenzoin mit einem Mol der Grignard-Verbindung zu einem Monoprodukt, dem 1,2-Diphenyl-butin-(3)-

ol-(2) nach folgendem Schema umsetzen:



oder es reagierten zwei Mol Desoxybenzoin mit der Acetylen-grignardverbindung zu dem gewünschten 1,4-Diphenyl-1,4-diben-
zyl-butindiol-(1,4) (XXV):



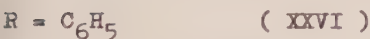
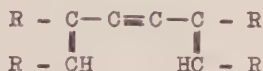
Beim Umsatz von Desoxybenzoin mit Acetylenbismagnesiumbromid erhielten wir nach dem Aufarbeiten der Reaktionslösung ein rotbraunes Öl. Dieses wurde mit Alkohol verrührt, wobei sich nach 3 tägigem Stehen farblose prismatische Stäbchen vom Schmelzpunkt 135° abgeschieden hatten. Die Ausbeute betrug 9,6 %. Die Analyse ergab die erwarteten Werte für das Glykol.

Die verbleibende Mutterlauge wurde mit Benzol aufgenommen, gut mit Wasser gewaschen und getrocknet. Danach wurde über eine Säule mit Aluminiumoxyd nach Brockmann chromatographisch gereinigt. Eine Ausbildung von Zonen war nicht zu beobachten, die ganze Säule hatte eine einheitlich braunrote Farbe. Das Eluat fingen wir portionsweise auf. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels wurde der ölige Rückstand mit Cyclohexan verrührt, wobei sich ein farbloser Niederschlag abschied. Aus Cyclohexan umkristallisiert erhielten wir farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 129°. Die Ausbeute betrug 27 % d. Th. Nach der Analyse handelte es sich um ein isomeres Produkt.

Mit diesen beiden isomeren Produkten versuchten wir nunmehr, die Acetylierung durchzuführen.

82) Acetylierung des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzyl-butindiois-(1,4)

Wir setzten die beiden Isomeren jeweils mit Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid und Keten um. In allen Fällen erhielten wir das gleiche Endprodukt in Form feiner gelblichgrüner Nadeln vom Schmelzpunkt 200° . Nach der Analyse handelte es sich um eine Verbindung der Bruttoformel $C_{30}H_{22}$. Sie kann nur durch zweifache Wasserabspaltung aus dem Butindiol entstanden sein und hat damit die Konstitution eines 1,2,5,6-Tetraphenyl-hexadien-(1,5)-ins-(3) (XXVI).



Nach diesem Resultat versuchten wir nunmehr, die Acetylierung mit Keten allein zu erreichen. Zunächst setzten wir das Butindiol mit Keten ohne jeden Katalysator um. Wir erhielten aber nach dem Aufarbeiten nur das unveränderte Butindiol. Das gleiche Ergebnis erzielten wir bei Verwendung von etwas Harnstoff als Katalysator.

Diese Befunde zeigten, daß das Butindiol unter dem Einfluß von Säuren sehr leicht Wasserabspaltung erleiden muß. Wir untersuchten daher im folgenden die Einwirkung von Säuren etwas näher.

83) Einwirkung von Säuren auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzyl-butindiol-(1,4)

Wir machten die Beobachtung, daß das Butindiol durch Einwirkung von Säuren bereits in der Kälte Wasserabspaltung erleidet. Diese Einwirkung dauert allerdings unter Umständen, je nach der angewandten Säurekonzentration, Stunden bis Tage. In der Hitze geht die Wasserabspaltung bereits mit katalytischen Säuremengen innerhalb einiger Minuten vor sich. Die Art der Säure spielt dabei keine Rolle.

Diese Ergebnisse zeigten, daß das 1,4-Diphenyl-1,4-diben-

zyl-butindiol-(1,4) im Gegensatz zum 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) keine Umlagerung zu der isomeren Butadienform erfährt, da bei ihm die Tendenz zur Wasserabspaltung so groß ist, daß diese immer als Primärreaktion verläuft.

84) Reaktionen mit dem 1,2,5,6-Tetraphenyl-hexadien-(1,5)-in-(3)

Das bei den vorhergehenden Reaktionen erhaltene Dienin untersuchten wir etwas näher.

841) Versuche zur Dien-Synthese

Über Umsetzungen von Dien-inen mit Maleinsäureanhydrid existieren wohl einige Literaturangaben, wie die von L. Butz, M. Gaddis, W. Butz und E. Davis ⁴⁵⁾, sowie von E. Dane und Mitarbeitern ⁴⁶⁾. Unsere Versuche, nach den dort angegebenen Vorschriften unser Dien-in mit Maleinsäureanhydrid umzusetzen, hatten sämtlich keinen Erfolg. Wir können dies nur auf sterische Einflüsse der vier Phenylkerne zurückführen.

Da wir mit unseren Versuchen einer Diensynthese keinen Erfolg hatten, versuchten wir im folgenden einige Umsetzungen, die speziell auf die Dreifachbindung ansprachen.

842) Versuch der Hydratisierung

Wir arbeiteten hierbei nach der von J. N. Nazarow und J. J. Saretzkaja ⁴⁷⁾ angegebenen Vorschrift mit Quecksilbersulfat, Schwefelsäure und Methanol. Das dabei erwartete Dienon konnten wir, trotz Abänderung der Versuchsbedingungen, in keinem Falle isolieren. Wir erhielten immer das eingesetzte Dien-in quantitativ zurück.

843) Cyclisierungsversuch

Nach den Angaben von G. Hennion und R. B. Davis ⁴⁸⁾ können Divinylacetylene durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure, Kupfer-I-chlorid, Ammonchlorid, Natur-Kupfer-C und einem Emulgator zu Cyclopentenonderivaten cyclisiert werden.

Wir versuchten daher nach der angegebenen Vorschrift, das

Dien-in umzusetzen. Als Emulgator verwendeten wir etwas Pril. Nach dem Aufarbeiten der Reaktionsmischung erhielten wir jedoch das unveränderte Dien-in quantitativ zurück.

844) Katalytische Hydrierung

Durch die katalytische Hydrierung versuchten wir, zum gesättigten Tetraphenylhexaderivat zu gelangen. Wir führten die Hydrierung in reinem Eisessig und mit Platindioxyd als Katalysator durch. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte in den ersten 20 Minuten ziemlich rasch, um dann langsamer zu werden. Nach insgesamt 8 Stunden hatte die Substanz rund 92,5 % der theoretisch notwendigen Menge Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Aufarbeiten erhielten wir feine farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 105° , die nach der Analyse durch Aufnahme von 4 Mol Wasserstoff entstanden sind.

9) Darstellung von Cinnamalacetophenon und Versuch der Umlagerung mit Bromwasserstoffsäure

Die Darstellung des Cinnamalacetophenons erfolgte nach den Angaben von M. Scholtz ⁴⁹⁾ durch Kondensation von Zimtaldehyd mit Acetophenon und Natronlauge. Wir erhielten gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 103° .

Unsere Versuche, durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure eine Umlagerung, wie wir sie beim 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoylbutadien-(1,3) vom Schmelzpunkt 228° kennen, herbeizuführen, schlugen sämtlich fehl. Das Cinnamalacetophenon änderte bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure in Eisessig wohl seine Farbe, aber nach dem Aufarbeiten erhielten wir immer nur das unveränderte Ausgangsprodukt zurück.

10) Versuche zur Darstellung von Cinnamaldesoxybenzoin und Umlagerungsversuche mit Bromwasserstoffsäure

Nach den Angaben von B. K. Singh und J. K. Mazumdar ⁴⁰⁾ soll die Darstellung des Cinnamaldesoxybenzoins leicht durch Kondensation von Zimtaldehyd mit Desoxybenzoin mittels einiger

Tropfen Diäthylamins als Katalysator gelingen. Die Verbindung soll in Form weißer Nadeln vom Schmelzpunkt 145° erhalten werden. Trotz mehrerer Versuche isolierten wir niemals dieses Produkt. Wir gewannen immer eine farblose Substanz, welche einen bedeutend höheren und sehr unscharfen Schmelzpunkt zeigte und nach der Analyse etwa ein Mol Wasser mehr enthielt. Versuche, eine Wasserabspaltung zu erzwingen, schlugen fehl. Ebenso hatten Versuche, eine Umlagerung mit Bromwasserstoffsäure zu erreichen, keinen Erfolg.

B) EXPERIMENTELLER TEIL +)

=====

21) Darstellung des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiols-(1,4)

Durch eine ätherische Äthylmagnesiumbromidlösung, bereitet aus 12,16 g (0,5 Mol) Magnesium, 54,5 g (0,5 Mol) Äthylbromid und 180 ml absolutem Äther, leitet man während 18 Stunden unter Eiskühlung einen nicht zu schnellen Strom von sorgfältig gereinigtem und getrocknetem Acetylen. Die Bildung des Acetylenbismagnesiumbromids macht sich durch eine sich langsam vermehrende Abscheidung eines dunklen, ätherunlöslichen syrupösen Öles bemerkbar. Durch weiteres Überleiten von Acetylen - man kann dafür auch Stickstoff verwenden - wird der überstehende Äther zum größten Teil entfernt. Nunmehr wird unter guter Eiskühlung langsam eisgekühltes absolutes Chloroform zugefügt, worin sich die Grignardverbindung gut löst. Dann gibt man unter weiterer guter Kühlung die berechnete Menge Benzil, gelöst in Chloroform, zu und läßt bei Raumtemperatur 24 Stunden stehen. Danach wird das Reaktionsgemisch unter Eiskühlung mit konzentrierter Ammonchloridlösung zersetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die dunkelbraune Chloroformschicht wird mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterbleibt ein dunkelbraunes schmieriges Öl. Dieses wird mit Alkohol verrührt, wobei je nach den Umständen nach kürzerer oder längerer Zeit das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) in derben farblosen Kristallen ausfällt. Diese werden aus Alkohol umkristallisiert und zeigen einen Schmp. von 154° . Die Ausbeuten schwanken und sind maximal 13 %.

211) Versuche mit geänderten Reaktionsbedingungen

Die Darstellung der Acetylengrignardverbindung wird wie oben durchgeführt. Nach der Zugabe der berechneten Menge Benzil wird zwei Stunden am Rückfluß gekocht und dann noch 24

+) Alle Schmelzpunkte auf dem Kofler-Heiztisch und unkorrigiert

Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Zersetzen und Aufarbeiten wie oben erhält man ein restlos verharztes schwarzbraunes Produkt, das beim Abkühlen zu einer festen Masse erstarrt.

Nach den Arbeiten von J. Salkind und M. Labuzow ¹⁰⁾ und anderen Autoren, soll bei Anwendung eines Überschusses an Acetylengrignardverbindung bei der Umsetzung mit Carbonylverbindungen eine sehr gute Ausbeute erzielt werden.

Bei der Umsetzung der doppelten Menge Acetylengrignardverbindung mit Benzil erhält man nach dem üblichen Aufarbeiten überraschenderweise nur ein restlos verharztes Produkt.

Bei weiteren abgewandelten Reaktionsbedingungen erhält man manchmal etwas nicht umgesetztes Benzil zurück, daneben sehr geringe Mengen des gewünschten Acetylenglykols.

Nach den Arbeiten von B. Weedon und F. Mildner ⁵⁰⁾ soll das auf folgendem Wege dargestellte Acetylenbismagnesiumbromid besonders gut für Umsetzungen mit Carbonylverbindungen geeignet sein: Zu einer ätherischen Äthylmagnesiumbromidlösung fügt man Benzol und destilliert dann die Hauptmenge des Äthers ab. Die zurückbleibende Lösung wird gekühlt und heftig gerührt. Danach leitet man einen schnellen Strom von gereinigtem und getrocknetem Acetylen einige Stunden in die Lösung. Man erhält dabei eine graue Suspension von Acetylenbismagnesiumbromid. Dazu läßt man unter Kühlung eine benzolische Lösung der entsprechenden Menge Benzil innerhalb einer halben Stunde zutropfen und rührt anschließend 24 Stunden bei Raumtemperatur. Zersetzung und Aufarbeitung sind wie üblich. Die Ausbeuten betragen hierbei maximal 12 %.

Nach C. A. Grob und P. Payot ⁵¹⁾ besitzt Methylal ein gutes Lösungsvermögen für Acetylen. Das Äthylmagnesiumbromid wird daher mit absolutem Methylal als Lösungsmittel hergestellt. Dann leitet man gereinigtes und getrocknetes Acetylen so lange ein, - bei einem Ansatz von 0,5 Mol etwa 3 - 4 Stunden -, bis die Ausscheidung eines weißen Niederschlages vollständig ist. Danach wird mit der berechneten Menge Benzil in Äther gelöst versetzt und 24 Stunden gerührt. Nach der übli-

chen Zersetzung und Aufarbeitung erhält man das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) in 12%iger Ausbeute.

Versuche, das Butindiol nach der Methode von Favorski mit KOH in absolutem Methylal darzustellen, mißlingen. Es tritt in allen Fällen Benzilsäureumlagerung ein.

22) Darstellung des 2,4-Dinitro-phenylhydrazons

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Butindiols mit einer methanolischen Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin und kocht kurz auf, so fällt beim Abkühlen ein orangeroter Niederschlag aus. Nach dem Umkristallisieren aus Essigester erhält man orangefarbene Spieße vom Schmp. 221° .

Analyse: 2,347 mg Substanz; 0,296 ml N_2 , 21° / 733 Torr
 $C_{42}H_{30}O_{10}N_8$ Berechnet: N: 13,92 %
(806,74) Gefunden: N: 14,12 %

31) Acetylierung des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiols-(1,4)

311) mit Acetylchlorid

Man löst 1,3 g (0,003 Mol) 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) in 10 ml frisch destilliertem Acetylchlorid, fügt ein Körnchen wasserfreies Natriumacetat zu und erhitzt 1 1/2 Stunden am Rückfluß. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Acetylchlorids wird der Rückstand mit Äther aufgenommen, mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand aus viel Alkohol umkristallisiert. Man erhält 1,1 g (= 69 % d. Th.) farblose rautenförmige Blättchen vom Schmp. 194° . Sie sind in Chloroform leicht, in Aceton mäßig, in Benzol, Ligroin und Alkohol schwer löslich.

Analyse: 4,766 mg Substanz; 13,443 mg CO_2 ; 2,085 mg H_2O
 $C_{30}H_{26}O_6$ Berechnet: C: 76,97 % H: 4,94 %
(530,55) Gefunden: C: 76,68 % H: 4,90 %

312) mit Essigsäureanhydrid

1,3 g (0,003 Mol) des Glykols werden mit 25 ml frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und einem Körnchen wasserfreiem Natriumacetat versetzt und 3 Stunden am Rückfluß gekocht. Der nach dem Abdestillieren des Acetanhydrids zurückbleibende braun gefärbte Rückstand wird mit viel Alkohol aufgenommen und daraus mehrmals umkristallisiert. Man erhält 1,0 g (= 62,5 % d. Th.) farblose Blättchen vom Schmp. 194° , die mit den oben erhaltenen keine Schmelzpunktsdepression zeigen.

313) mit Keten

Man löst 1,3 g (0,003 Mol) 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) in 20 ml absolutem Chloroform, fügt als Katalysator ein Körnchen p-Toluolsulfosäure zu und leitet 75 Minuten Keten ein. Nach Zugabe von etwas wasserfreiem Natriumacetat wird kurz aufgeköcht, filtriert und langsam eingedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol gewaschen und aus Ligroin umkristallisiert. Man erhält 1,3 g (= 82 % d. Th.) farblose Blättchen vom Schmp. 194° , die mit den bisherigen identisch sind.

Verwendet man in einem gleichen Ansatz absolutes Benzol als Lösungsmittel und Harnstoff statt p-Toluolsulfosäure als Katalysator und leitet dann 90 Minuten Keten ein, so erhält man nach dem Aufarbeiten das eingesetzte Glykol quantitativ zurück.

32) Verseifung des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-2,3-diacetox-butadiens-(1,3) zum 1,4-Diphenyl-butandion-(2,3)

321) mit konzentrierter methanolischer Natronlauge

Man versetzt 1,6 g (0,003 Mol) des Diacetates mit 50 ml 3,5 n methanolischer Natronlauge und läßt unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen. Dabei färbt sich die Mischung zunächst orange und dann gelbbraun, wobei sich ein farbloser glänzender Niederschlag absetzt. Die Mischung wird danach in 300 ml 2 n Salzsäure eingegossen. Nach dem Entfernen geringer harziger Anteile äthert man aus, wäscht mit Sodalösung, dann mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat.

Der Sodauszug wird angesäuert, mit Äther extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Es hinterbleibt ein farbloser Rückstand, der sich leicht sublimieren läßt und einen Schmp. von 121° zeigt. Durch Mischschmelzpunkt mit Benzoesäure wird er als solche identifiziert. Die Ausbeute beträgt 0,65 g (= 89 % d. Th.).

Aus der gelben Ätherischen Lösung erhält man nach dem Abdampfen des Äthers ein orangerarbenes Öl, das mit methanolischer Eisen-III-chlorid-Lösung eine intensive bordeauxrote Färbung gibt. Das Öl wird in Äthanol aufgenommen und mit einem kleinen Überschuss einer alkoholischen Lösung von o-Phenylendiamin versetzt und 10 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Nach dem Eingießen in Wasser wird das ausgefallene Chinoxalinderivat aus wenig Alkohol umkristallisiert. Man erhält farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 117° . (Nach P. Ruggli und P. Zeller ist der Schmp. des Chinoxalinderivates 118°).

Eine Probe des gelben Oles wird mit methanolischer 2,4-Dinitro-phenylhydrazinlösung versetzt, kurz erwärmt und einige Stunden stehen gelassen. Der erhaltene orangegelbe Niederschlag wird aus Alkohol/Essigester umkristallisiert. Man erhält orangegelbe Stäbchen vom Schmp. 218° .

Analyse: 3,950 mg Substanz; 9,430 mg CO_2 ; 1,568 mg H_2O	
$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4$	Berechnet: C: 65,66 % H: 4,51 %
(402,39)	Gefunden: C: 65,15 % H: 4,44 %

33) Oxydation des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-2,4-diacetoxybutadiens-(1,3)

331) mit Chromsäure in Eisessig

Man versetzt 1,6 g (0,003 Mol) des Diacetates mit 30 ml Eisessig, fügt dazu eine Lösung von 2 g (0,02 Mol) Chromsäure in 50 ml Eisessig und läßt 10 Stunden auf dem siedenden Wasserbad stehen. Danach gießt man in Wasser, äthert aus, wäscht erst mit Sodalösung, dann mit Wasser und trocknet über

Natriumsulfat.

Der Sodauszug wird angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdampfen des Äthers erhält man 0,9 g farblose glänzende Blättchen, die sich leicht sublimieren lassen und einen Schmp. von 122° zeigen. Sie werden im Mischschmelzpunkt als Benzoesäure identifiziert. Nach der Reaktionsbilanz sind 0,92 g Benzoesäure zu erwarten, die erhaltenen 0,9 g entsprechen 98 % d. Th.

34) Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-2,3-diacetoxy-butadien-(1,3)

Man versetzt 1,6 g (0,003 Mol) des Diacetates mit 20 ml Eisessig und erhitzt zum Sieden. Während des Kochens fügt man 5 ml 48%ige Bromwasserstoffsäure auf einmal zu und hält noch eine Stunde am Sieden. Danach gießt man die gelbe Lösung in Wasser, saugt vom abgeschiedenen gelben Niederschlag ab, wäscht mit Wasser bis zur neutralen Reaktion und kristallisiert aus viel Alkohol um. Man erhält hierbei 0,7 g (= 87 % d. Th.) gelbe Nadeln vom Schmp. 213° . Ein Mischschmelzpunkt mit einem auf anderem Wege hergestellten Kleinfeller'schen Produkt zeigt keine Depression.

41) Oxydation des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiols-(1,4) zum Dibenzoylacetylen

411) mit Chromsäure in Eisessig

In 25 ml Eisessig werden 4,46 g (0,01 Mol) des Butindiols suspendiert und tropfenweise unter Eiskühlung mit einer Lösung von 2,2 g Chromsäure in 25 ml 90%igem Eisessig versetzt. Dabei wird gut gerührt. Das Reaktionsgemisch läßt man dann einige Stunden bei Raumtemperatur stehen. Danach verdünnt man mit Wasser und schüttelt mit Benzol aus. Die gelbe Benzolschicht wird zuerst mit Sodalösung und dann mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid wird das Benzol abdestilliert und der Rückstand in Alkohol aufgenommen. Nach dem Abkühlen erhält man 1,9 g gelbliche Blätt-

nen vom Schmp. 110° . Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Isopropanol und Alkohol zeigen die Blättchen einen Schmp. von 12° . Die Ausbeute beträgt 81 % d. Th.

Analyse: 3,172 mg Substanz; 8,591 mg CO_2 ; 1,302 mg H_2O
 $16\text{H}_{10}\text{O}_2$ Berechnet: C: 82,12 % H: 4,31 %
234,24) Gefunden: C: 82,51 % H: 4,60 %

Aus der Sodalösung werden nach dem Ansäuern, Ausäthern, Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers 0,7 g farblose glänzende Blättchen vom Schmp. 121° erhalten. Sie werden mittels Mischschmelzpunkt als Benzoesäure identifiziert. Ausbeute, berechnet auf 2 Mol Benzoesäure, 78 % d. Th.

11) Phenylhydrazin-Verbindung des Dibenzoylacetyls

Etwas Substanz wird in Benzin gelöst und mit Phenylhydrazin ersetzt; die Lösung färbt sich dabei karminrot, und es fallen feine gelbe Nadeln aus. Nach dem Umkristallisieren aus Benzin erhält man feine gelbe Spieße vom Schmp. 159° (Z).

Dupont²⁹⁾ gibt für sein Derivat einen Schmp. von 160° (Z)

12) mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure

In 80 ml Dioxan werden 4,46 g (0,01 Mol) des Acetylenalkohols gelöst. Dazu fügt man unter Rühren und Eiskühlung innerhalb einer Stunde eine Lösung von 27 g Kaliumbichromat in 100 ml Wasser und 20 ml konz. Schwefelsäure. Die Zugabe wird so geregelt, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 30°C steigt. Nach beendeter Zugabe rührt man unter weiterer Kühlung noch 5 Stunden. Danach verdünnt man mit Wasser und schüttelt mit Benzol aus. Die gelbe Benzolschicht wird zweimal mit Sodalösung, dann mit Wasser neutral gewaschen und anschließend über Kaliumchlorid getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols wird das zurückbleibende rotbraune Öl mit Alkohol aufgeköcht. Nach dem Abkühlen fallen 0 g (= 78 % d. Th.) gelbliche Blättchen aus, die nach zweifachigem Umkristallisieren aus Alkohol einen Schmp. von 112°

zeigen. Ein Mischschmelzpunkt mit dem vorhergehend erhaltenen Dibenzoylacetylen zeigt 112° .

Nach dem Ansäuern der Sodalösung wird mit Äther ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Man erhält 1,9 g (= 78 % d. Th.) farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 121° , die als Benzoessäure identifiziert werden.

413) mit Salpetersäure in Eisessig

Zu 2,23 g (0,005 Mol) des Glykols fügt man eine Mischung von 14 Teilen Eisessig und 6 Teilen konz. Salpetersäure. Dann wird kurz erwärmt und 4 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Danach wird mit Wasser verdünnt und mit Benzol ausgeschüttelt. Die gelbliche Benzolschicht wird zuerst mit Sodalösung und dann mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid wird das Benzol abdestilliert und der Rückstand in Alkohol aufgenommen. Nach dem Abkühlen erhält man 0,8 g (= 68 % d. Th.) gelbliche Blättchen, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus Isopropanol einen Schmp. von 112° zeigen. Sie werden gleichfalls als Dibenzoylacetylen bestimmt.

Aus der Sodalösung erhält man nach dem Ansäuern, Ausäthern und dem üblichen Aufarbeiten 0,8 g (= 66 % d. Th.) Benzoessäure.

42) Einwirkung von Halogenierungsmitteln auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4)

421) mit Bromwasserstoffsäure

In 50 ml absolutem Chloroform löst man 2,23 g (0,005 Mol) des Butindiols und fügt dazu unter heftigem Rühren und Eis-kühlung eine Lösung von 6 ml 48%iger Bromwasserstoffsäure in 10 ml Eisessig. Man rührt unter Kühlung noch 2 Stunden und dann bei Raumtemperatur weitere 3 Stunden. Die Mischung färbt sich dabei schwach gelb. Danach trennt man im Scheide-trichter, wäscht die Chloroformschicht zuerst mit Natrium-bicarbonatlösung und dann mit Wasser, trocknet über Natrium-sulfat und destilliert das Chloroform ab. Der Rückstand wird in Alkohol aufgenommen. Man erhält fast 2,2 g gelblich gefärbte derbe Kristalle, die nach zweimaligem Umkristallisieren

aus Alkohol einen Schmp. von 154° zeigen. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Butindiol zeigt ebenfalls 154° . Es handelt sich also um unverändertes Ausgangsmaterial.

Der gleiche Versuch wird mit absolutem Äther als Lösungsmittel durchgeführt. Das Butindiol ist im Äther allerdings sehr schlecht löslich. Das Ergebnis ist auch hier nur unverändertes Butindiol.

Auch Versuche mit Dioxan als Lösungsmittel und Bromwasserstoffsäure/Eisessiggemischen im Verhältnis von 2 : 3 und 2 : 1 ergeben ebenfalls nur negative Resultate.

Erwärmt man aber eine dieser Mischungen für 1 Stunde auf dem siedenden Wasserbad, so erhält man in rund 86%iger Ausbeute das gelbe Kleinfeller'sche Produkt vom Schmp. 212° .

422) Einwirkung von Phosphorpentachlorid

2,23 g (0,005 Mol) des Butindiols werden in 50 ml absolutem Chloroform gelöst. Dazu fügt man im Verlauf von 3 Stunden nach und nach insgesamt 4,12 g (0,02 Mol) Phosphorpentachlorid. Die Lösung färbt sich zunächst gelb, dann rot. Man läßt 6 Stunden bei Raumtemperatur stehen, gießt auf Eiswasser und schüttelt mit Chloroform aus. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man einen orangeroten öligen Rückstand. Dieser wird mit Alkohol aufgenommen. Nach dem Abkühlen verbleibt ein orangegelber kristalliner Niederschlag, der abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert wird. Daraus erhält man eigelbe Nadeln vom unscharfen Schmp. 187° , die auf die Beilsteinprobe positive Halogenreaktion zeigen. Nach weiterem zweimaligem Umkristallisieren aus Butanol gewinnt man gelbe Spieße vom Schmp. 212° , die kein Halogen mehr enthalten. Ein Mischschmelzpunkt mit der Kleinfeller'schen Substanz zeigt keinerlei Depression. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Acetylglykol bildet sich direkt das gelbe Kleinfeller'sche Produkt.

Der gleiche Versuch wird nun mit Benzol/Chloroformgemisch im Verhältnis 4 : 1 durchgeführt. Nach dem wie vorhergehend beschriebenen Verfahren und Aufarbeiten wird nach dem Abde-

stillieren des Lösungsmittels der ölige Rückstand mit etwas Benzol versetzt und über Aluminiumoxyd nach Brockmann gereinigt. Als Eluierungsmittel wird zuerst Benzol, dann ein Benzol/Methanolgemisch im Verhältnis 9 : 1 verwendet. Drei Zonen bilden sich aus, eine orangefarbene, eine gelbe und eine gelbrote. Aus der orangefarbenen Zone erhält man nach dem Aufarbeiten und Umkristallisieren aus Butanol 2,6 g (= 60,7 % d. Th.) der gelben Substanz vom Schmp. 212° . Aus den beiden anderen Zonen gewinnt man nur geringe Mengen öligere Produkte, die nicht kristallin werden. Eine nähere Untersuchung wird wegen der geringen Mengen nicht durchgeführt.

423) Einwirkung von Phosphortribromid

4,46 g (0,01 Mol) des Acetylglykols werden in 50 ml Pyridin gelöst. Dazu fügt man unter Umschütteln eine Lösung von 3,38 g (0,0125 Mol) Phosphortribromid in 5 ml Pyridin. Man schüttelt noch 10 Minuten weiter und läßt dann 20 Minuten stehen. Danach versetzt man die bräunliche Lösung mit 25 ml Alkohol und viel Wasser. Dabei scheidet sich eine geringe Menge braunen Harzes ab. Nach einigen Stunden Stehens fallen feine farblose Nadeln aus, die abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen werden. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man 4,1 g farblose derbe Kristalle vom Schmp. 151° , die nach nochmaligem Umkristallisieren einen Schmp. von 154° zeigen. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial zeigt 154° ; es handelt sich also auch hier um nicht umgesetztes Butindiol.

424) Einwirkung von Thionylchlorid

In 30 ml Pyridin löst man 2,23 g (0,005 Mol) des Butindiols. Dazu fügt man tropfenweise unter Rühren und Eiskühlung 2,38 g (0,02 Mol), etwa 1,5 ml, Thionylchlorid. Die Lösung färbt sich dabei rot. Nachdem man noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt hat, wird vorsichtig mit Eiswasser zersetzt. Dabei fällt eine beträchtliche Menge brauner schmieriger Produkte aus. Die überstehende milchige Suspension wird von der Schmiere abdekantiert, mit Benzol ausgeschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet.

Nach dem Abdestillieren des Benzols bleibt eine geringe Menge schwach bräunlich gefärbten Rückstandes. Dieser wird mit Alkohol aufgeköcht, filtriert und abgekühlt. Man erhält hierbei 0,6 g schwach bräunliche Kristalle vom Schmp. 152° , die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol und Behandeln mit Aktivkohle nunmehr farblos erscheinen und einen Schmp. von 154° zeigen. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsprodukt ergibt keine Depression.

Versuche, die als Hauptprodukt erhaltene Schmiere zur Kristallisation zu bringen, sind sämtlich erfolglos.

431) Kondensationsversuch des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoylbutindiols-(1,4) mit Phenol

Man erhitzt 13,38 g (0,03 Mol) des Butindiols mit 12,1 g (0,125 Mol) Phenol und 0,15 g wasserfreier Sulfanilsäure in 75 ml absolutem Benzol 7 Stunden im Veresterungsapparat. Dabei färbt sich die Lösung orange. Eine Wasserabscheidung im Trennrohr ist nicht zu beobachten und dürfte bei der theoretisch möglichen Menge von 0,54 ml auch kaum bemerkbar sein. Nach dem Abfiltrieren sehr geringer Mengen ungelöster Substanz wird die benzolische Lösung der Wasserdampfdestillation unterworfen, um nicht umgesetztes Phenol zu entfernen. Der Kolbeninhalt wird nach dem Abkühlen mit Benzol extrahiert und mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in Alkohol aufgenommen. Bald scheiden sich farblose derbe Kristalle ab, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthanol einen Schmp. von 154° zeigen. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsprodukt ergibt keine Depression.

Aus der Mutterlauge werden bei weiterem Einengen nochmals farblose Kristalle erhalten. Auch sie zeigen nach dem Umkristallisieren aus Alkohol einen Schmp. von 154° . Aus der stark eingeeengten Mutterlauge können weitere, nunmehr aber gelblich gefärbte Kristalle erhalten werden. Nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol unter Zusatz von Aktivkohle gewinnt man ebenfalls farblose Kristalle vom Schmp. 154° . Insgesamt werden 12,8 g der eingesetzten Substanz, d. s. 95,5 %, zurückerhalten.

432) Kondensationsversuch des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiols-(1,4) mit p-Kresol

Nach dem gleichen, wie oben beschriebenen Verfahren erhitzt man 6,69 g (0,015 Mol) des Butindiols mit 8,64 g (0,08 Mol) p-Kresol und 0,1 g wasserfreier Sulfanilsäure in 50 ml absolutem Benzol 5 Stunden unter Rückfluß im Veresterungsapparat. Nachdem das Reaktionsgemisch in gleicher, wie oben beschriebener Weise aufgearbeitet wird, erhält man 6,1 g, d. s. 91,5 %, der Ausgangssubstanz zurück.

441) Versuch der Alkoholanlagerung an das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) mittels Borfluorid-Quecksilberoxyd

In einem 250 ml Kolben erwärmt man 0,5 g rotes Quecksilberoxyd mit 0,5 ml Borfluoridätherat und einigen Kristallen Trichloressigsäure etwa 2 Minuten auf annähernd 50°. Nun gibt man 10 ml reines Methanol und danach unter Rühren eine Suspension von 8,96 g (0,02 Mol) des Butindiols in 100 ml Methanol zu. Das Gemisch hält man unter Rühren 2 Stunden auf etwa 40°. Die Substanz geht dabei in Lösung, und diese färbt sich orangegelb. Nach dem Stehen über Nacht wird mit 2 n Natrium-methylatlösung vorsichtig neutralisiert, wobei die Farbe nach rot umschlägt. Nunmehr wird mit Benzol ausgeschüttelt, zuerst mit schwach angesäuertem Wasser gewaschen, dabei schlägt die Farbe nach gelb um, dann mit Wasser neutral gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols erhält man ein rotes Öl. Dieses wird mit Alkohol aufgenommen. Nach 24 stündigem Stehen sind 2,1 g farblose Kristalle ausgefallen, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus Alkohol einen Schmp. von 154° zeigen und im Mischschmelzpunkt als nicht umgesetztes Ausgangsmaterial identifiziert werden. Aus der orangefarbenen Mutterlauge erhält man nach einiger Zeit nunmehr gelbe Nadeln, die nach dem Umkristallisieren bei 94° schmelzen, und die mittels Mischschmelzpunkt und der Benzilkalium-Reaktion als Benzil bestimmt werden können. Die Ausbeute beträgt 3,2 g. Aus der orangefarbenen

Mutterlauge können keine kristallinen Anteile mehr gewonnen werden. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels erhält man 2,7 g eines orangefarbenen zähen Öles. Beim Versuch der Vakuumdestillation tritt Verharzung ein.

442) Versuch der Essigsäureanlagerung an das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) mittels Borfluorid-Quecksilberoxyd

Man erwärmt in einem 250 ml Kolben 2,0 g rotes Quecksilberoxyd mit 2 ml Borfluoridätherat und einigen Kristallen Trichloressigsäure 5 Minuten auf etwa 60°. Zu dieser Mischung fügt man dann unter Rühren eine Suspension von 8,96 g (0,02 Mol) des Acetylglykols in 100 ml Eisessig. Danach rührt man 3 Stunden bei 30 - 35°. Hierbei geht die Substanz unter Gelbfärbung in Lösung. Man läßt sie über Nacht stehen und neutralisiert dann mit 2 n Natriummethylatlösung. Nach dem Extrahieren mit Benzol wäscht man die gelborange Benzollösung mehrmals mit Wasser und trocknet über Calciumchlorid. Nach dem Abdestillieren des Benzols erhält man ein orangefarbenes Öl, das man mit Alkohol aufnimmt. Daraus gewinnt man nach längerem Stehen 0,4 g des Ausgangsmaterials zurück. Aus der Mutterlauge kann man insgesamt 6,1 g gelbe Nadeln isolieren, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol einen Schmp. von 94° zeigen. Sie können wie oben beschrieben als Benzil identifiziert werden. Aus der Mutterlauge erhält man nach dem Abdunsten des Lösungsmittels 1,7 g eines gelborange gefärbten Öles. Dieses wird in etwas absolutem Benzol aufgenommen und über eine Säule mit Aluminiumoxyd nach Brockmann chromatographisch gereinigt. Als Eluierungsmittel wird Benzol verwendet. Man erhält drei Zonen, eine breite gelbe, eine sehr schmale rote und eine orangefarbene. Aus der gelben Zone können nach dem Abdunsten des Lösungsmittels 0,2 g gelbe Nadeln erhalten werden, die nach dem Umkristallisieren aus Methanol einen Schmp. von 94,5° zeigen und als Benzil bestimmt werden. Aus der roten Zone kann nur eine sehr geringe Menge eines roten Öles erhalten werden, das nicht kristallin wird und infolge der sehr geringen Menge nicht näher untersucht werden kann. Die orangefarbene Zone liefert ebenfalls ein Öl,

das trotz vieler Versuche nicht kristallin wird. Bei der Vakuumdestillation erhält man bei 257^o/0,1 Torr einige Tropfen eines zähen gelben Öles, dessen Analysenwerte allerdings kein reproduzierbares Ergebnis liefern.

451) Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4)

Man versetzt 0,446 g (0,001 Mol) des Butindiols bei Raumtemperatur mit 20 ml 7,5%iger alkoholischer Schwefelsäure, erwärmt dann langsam auf 30 - 35^o und läßt bei dieser Temperatur 8 Stunden stehen. Nach dem Neutralisieren und Aufarbeiten erhält man das eingesetzte Butindiol quantitativ zurück.

Die folgenden Ansätze werden mit jeweils 0,446 g (0,001 Mol) des Butindiols durchgeführt:

Die Einwirkung von 10%iger alkoholischer Schwefelsäure auf das Butindiol zeigt auch nach 6 Stunden bei 30^o kein Resultat.

Auch 12,5%ige alkoholische Schwefelsäure führt nach 10 stündiger Einwirkung bei 40^o zu keinem Ergebnis.

Den gleichen Befund liefert die Einwirkung von 15%iger alkoholischer Schwefelsäure nach 24 Stunden bei 25^o und ebenso nach 3 Tagen bei 30^o.

Läßt man 20%ige alkoholische Schwefelsäure 1 Woche bei Raumtemperatur auf das Butindiol einwirken, so erhält man auch hier das unveränderte Ausgangsprodukt zurück.

452) Einwirkung von Ameisensäure auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4)

Man versetzt 2,23 g (0,005 Mol) des Butindiols mit 40 ml Ameisensäure und erhitzt 4 Stunden unter Rückfluß. Die Lösung färbt sich zunächst orange, dann rot. Beim Abkühlen fallen gelbe Kristalle aus, die sich beim nochmaligen Aufkochen nicht mehr lösen. Nach dem Absaugen und mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol/Alkohol erhält man 1,5 g intensiv gelbe Spieße vom Schmp. 258^o. Nach der Analyse ist die Verbindung durch Wasserabspaltung entstanden. Die Ausbeute beträgt 70 % d. Th.

Analyse: 3,220 mg Substanz; 9,996 mg CO₂; 1,340 mg H₂O
C₃₀H₂₀O₃ Berechnet: C: 84,09 % H: 4,71 %
(428,46) Gefunden C: 84,71 % H: 4,66 %

Die Substanz ist in Chloroform und Benzol leicht, in Alkohol sehr schwer löslich.

4521) Isomerisierung der erhaltenen Verbindung der Bruttoformel C₃₀H₂₀O₃ an einer Säule mit Aluminiumoxyd

Löst man die Substanz in Chloroform und läßt sie über eine Säule mit Aluminiumoxyd nach Brockmann laufen, so beobachtet man nur eine sehr schmale gelbe Zone. Aus dem farblosen Eluat erhält man nach dem Abdunsten des Chloroforms und mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol/Alkohol und Butanol farblose Stäbchen vom Schmp. 270°.

Analyse: 3,442 mg Substanz; 10,690 mg CO₂; 1,347 mg H₂O
C₃₀H₂₀O₃ Berechnet: C: 84,09 % H: 4,71 %
(428,46) Gefunden: C: 84,76 % H: 4,38 %

Die Verbindung ist in Chloroform und Benzol leicht, in Alkoholen sehr schwer löslich.

Aus dem gelben Eluat erhält man nach dem Abdunsten des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Eisessig eine sehr geringe Menge gelber Nadeln vom Schmp. 212°. Sie zeigen mit der gelben Substanz von Kleinfeller keine Depression.

461) Katalytische Hydrierung des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoylbutindiols-(1,4) zum 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoylbutandiol-(1,4)

In eine 250 ml Hydrierbirne füllt man eine Lösung von 4,46 g (0,01 Mol) des Butindiols in 100 ml reinem Essigester. Dazu fügt man etwa 100 mg Platindioxyd als Katalysator und leitet nunmehr unter Schütteln Wasserstoff ein. Nach 3 Stunden hat die Lösung 410 ml Wasserstoff aufgenommen. Da danach keine deutliche Wasserstoffaufnahme mehr zu beobachten ist, wird die Hydrierung abgebrochen. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators

wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in viel Benzol aufgenommen. Beim langsamen Abdunsten des Benzols fallen farblose Nadeln aus, die zunächst aus Alkohol/Essig-ester und dann noch dreimal aus Butanol umkristallisiert werden. Man erhält 2,3 g (= 51 % d. Th.) feine farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 211°. Das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butan-diol-(1,4) ist in Alkohol sehr schwer, in Aceton schwer, in Benzol mäßig und in Chloroform sehr leicht löslich. Mit konz. Schwefelsäure erhält man eine schmutzig braunrote Mischung.

Analyse: 4,041 mg Substanz; 11,810 mg CO ₂ ; 2,181 mg H ₂ O		
C ₃₀ H ₂₆ O ₄	Berechnet: C: 79,98 %	H: 5,82 %
(450,50)	Gefunden C: 79,76 %	H: 6,04 %

Eine Probe wird in viel Alkohol gelöst und mit einer methanolischen Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin versetzt, kurz aufgeköcht und stehen gelassen. Trotz mehrtägigem Stehens ist kein Niederschlag zu beobachten.

Eine weitere Probe wird in etwas absolutem Chloroform gelöst und mit einigen Körnchen p-Toluolsulfosäure versetzt. In diese Lösung leitet man nun 2 Stunden lang Keten ein. Danach wird mit etwas wasserfreiem Natriumacetat versetzt, kurz aufgeköcht und filtriert. Nach dem Abdestillieren wird das rotbraune Öl in Alkohol aufgenommen. Trotz vieler Versuche können aber daraus keine kristallinen Produkte isoliert werden.

462) Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) unter Bildung des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butandiols-(1,4)

0,446 g (0,001 Mol) des Butindiols werden in einem Gemisch von 20 ml absolutem Äther und 20 ml absolutem Dioxan gelöst. Dazu fügt man 170 mg (0,005 Mol) Lithiumaluminiumhydrid und rührt bei Raumtemperatur 2 Stunden. Danach wird eine Stunde am Rückfluß gekocht, nach dem Abkühlen mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und ausgeäthert. Nunmehr wird gut mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem

Abdampfen des Äthers nimmt man den Rückstand in Alkohol auf. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Alkohol und Butanol erhält man 300 mg (= 66,7 % d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 210°. Sie geben mit einer Probe der katalytisch hydrierten Substanz keine Schmelzpunktsdepression.

Analyse: 3,391 mg Substanz; 9,928 mg CO ₂ ; 1,942 mg H ₂ O		
C ₃₀ H ₂₆ O ₄	Berechnet: C: 79,98 %	H: 5,82 %
(450,50)	Gefunden: C: 79,90 %	H: 6,41 %

4621) Wasserabspaltung zum 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-buten-(3)-ol-(1)

1,13 g (0,0025 Mol) des obigen Butanderivates werden in 15 ml absolutem Toluol unter Zusatz von etwas p-Toluolsulfosäure 15 Minuten am Rückfluß gekocht. Die Lösung färbt sich dabei gelb. Nach dem Abkühlen wird mit Benzol versetzt, mit Sodalösung ausgeschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man einen schwach gelblich gefärbten Rückstand, der nach dem Umkristallisieren aus viel Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 231° ergibt.

Analyse: 3,151 mg Substanz; 9,570 mg CO ₂ ; 1,569 mg H ₂ O		
C ₃₀ H ₂₄ O ₃	Berechnet: C: 83,30 %	H: 5,60 %
(432,49)	Gefunden: C: 82,85 %	H: 5,57 %

511) Einwirkung von Bromwasserstoff auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3) vom Schmp. 228° in der Kälte

In 200 ml absolutem Äther werden 4,14 g (0,01 Mol) des Butadienderivates suspendiert und eisgekühlt. Dazu gibt man innerhalb von 20 Minuten unter gutem Umschütteln eine Mischung von 10 ml 48%iger Bromwasserstoffsäure und 25 ml Eisessig. Man läßt nun unter weiterer Eiskühlung 6 Stunden lang stehen. Es ist dabei keinerlei Reaktion zu beobachten. Danach versetzt man mit Wasser, saugt vom abgeschiedenen Niederschlag ab und wäscht mit Wasser nach. Nach dem Umkristalli-

sieren aus Eisessig erhält man schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 228° . Ein Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsprodukt zeigt 228° . Man gewinnt 97 % der eingesetzten Substanz zurück.

4,14 g (0,01 Mol) des Butadienproduktes werden mit 60 ml wasserfreiem Dioxan versetzt und eisgeköhlt. Dazu fügt man eine Lösung von 9 ml 48%iger Bromwasserstoffsäure und 16 ml Eisessig und läßt 18 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Danach wird mit Wasser verdünnt, vom abgeschiedenen Produkt abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält hellgelbe Nadeln vom Schmp. 228° , die durch Mischschmelzpunkt als Ausgangssubstanz identifiziert werden.

In 150 ml absolutem Chloroform werden 4,14 g (0,01 Mol) des Butadienkörpers gelöst. Dazu werden bei Raumtemperatur 9 ml 48%ige Bromwasserstoffsäure und 16 ml Eisessig auf einmal zugegeben und 10 Stunden lang heftig gerührt. Danach wird das Chloroform abgedunstet und der Rückstand mit Wasser versetzt. Nach dem Absaugen und Umkristallisieren aus Eisessig erhält man die eingesetzte Substanz unverändert zurück.

4,14 g (0,01 Mol) des Butadienderivates werden mit 60 ml Eisessig und 10 ml 48%iger Bromwasserstoffsäure versetzt. Nach 18 stündigem Stehen bei Raumtemperatur wird abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält das Ausgangsprodukt vom Schmp. 228° quantitativ zurück.

512) Einwirkung von Bromwasserstoff auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3) vom Schmp. 228° in der Wärme und Bildung des Umwandlungsproduktes vom Schmp. 127°

In 60 ml Eisessig werden 4,14 g (0,01 Mol) des Butadienderivates suspendiert und mit 8 ml 48%iger Bromwasserstoffsäure versetzt. Nun wird auf dem Wasserbad langsam erwärmt. Bei etwa 60° geht die Substanz unter Grünfärbung der Mischung in Lösung. Beim Abköhlen scheiden sich grünlich gefärbte Nadeln ab. Diese werden abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und aus Isopropanol umkristallisiert. Man erhält 3,5 g (= 84 % d. Th.) grünlich gefärbte Nadeln vom Schmp. 127° . Ein Misch-

schmelzpunkt mit einem, nach dem Verfahren von H. Hoffmann hergestelltem Produkt zeigt keine Depression.

4,14 g (0,01 Mol) des Butadienproduktes werden mit 60 ml Eisessig versetzt und auf 75° erwärmt. Nunmehr gibt man 4 ml 48%ige Bromwasserstoffsäure zu. Unter sich langsam verstärkender Grünfärbung der Mischung tritt Lösung der Substanz ein. Beim Abkühlen fällt ein fast farbloser kristalliner Niederschlag aus. Nach dem Absaugen und Umkristallisieren aus viel Methanol erhält man 3,7 g (= 89,5 % d. Th.) fast farblose Nadeln vom Schmp. 127°. Ein Mischschmelzpunkt mit dem oben hergestellten Produkt zeigt 127°.

52) Einwirkung von Brom auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3) vom Schmp. 228°

521) Bildung des gelben Kleinfeller'schen Körpers vom Schmp. 212°

5211) mit Bromüberschuß in Eisessig

Man suspendiert in 80 ml Eisessig 4,14 g (0,01 Mol) des Butadienderivates und fügt 5 ml Brom zu. Dann wird kurz auf 50° erwärmt, wobei die Substanz unter Bromwasserstoffentwicklung und Tiefrotfärbung in Lösung geht. Beim nachfolgenden Eingießen in Wasser fällt ein gelber Niederschlag aus. Dieser wird abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen. Das Rohprodukt zeigt positive Halogenreaktion. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig erhält man intensiv gelbe Kristalle, die unter Zersetzung und Braunfärbung zwischen 150 und 155° schmelzen. Die Substanz ist in Benzol sehr leicht löslich. Aus Cyclohexan erhält man eine geleeartige gelbe Masse, die deutlich nach Brom riecht. Beim Trocknen auf der Tonplatte ist laufende Bromabgabe zu beobachten. Die getrocknete Substanz wird aus viel Methanol umkristallisiert; man erhält dabei intensiv gelbe Nadeln vom unscharfen Schmp. 180 bis 185°. Die Beilsteinprobe auf Halogen ist positiv. Eine Analyse deutet allerdings auf kein einheitliches Produkt hin. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol und Eisessig erhält man 2 g (= 46,6 % d. Th.) gelbe Nadeln vom Schmp. 212°. Sie zeigen mit dem gelben Kleinfeller-Produkt keine Schmelz-

punktsdepression.

5212) mit der berechneten Menge Brom in Chloroform

3,10 g (0,0075 Mol) des Butadienderivates werden in 80 ml absolutem Chloroform gelöst. Dazu fügt man bei Raumtemperatur tropfenweise innerhalb von 10 Minuten 2,4 g (0,015 Mol) Brom in 20 ml Chloroform und läßt stehen. Die Mischung färbt sich sofort tiefrot. Nach etwa 2 Minuten setzt eine sehr lebhaft Bromwasserstoffentwicklung ein. Nach 14 stündigem Stehen wird das Chloroform im Vakuum abgezogen und der rotbraune ölige Rückstand mit Isopropanol aufgeköcht. Nach dem Abkühlen fällt ein gelber Niederschlag aus, welcher aus Eisessig umkristallisiert wird. Man erhält gelbe Nadeln vom Schmp. 210° , die keine Halogenreaktion zeigen. Aus Butanol umkristallisiert gewinnt man 2,23 g (= 70 % d. Th.) gelbe Nadeln vom Schmp. 212° , deren Mischschmelzpunkt mit der Kleinfeller'schen Verbindung keine Depression zeigt.

In 130 ml absolutem Chloroform werden 6,20 g (0,015 Mol) des Butadienkörpers gelöst und auf einmal mit einer Lösung von 4,8 g (0,03 Mol) Brom in 30 ml Chloroform versetzt. Die Lösung färbt sich sofort intensiv blutrot, dabei setzt eine kräftige Bromwasserstoffentwicklung ein. Nachdem diese nach fast 6 Stunden abgeklungen ist, wird das Chloroform abdestilliert und der ölige rotbraune Rückstand mit Butanol aufgeköcht. Nach dem Abkühlen erhält man 5,6 g (= 87,5 % d. Th.) gelbe Nadeln vom Schmp. 211° , die nochmals aus Butanol umkristallisiert nunmehr einen Schmp. von 212° zeigen.

5213) mit Bromüberschuß in Chloroform

6,20 g (0,015 Mol) des Butadienderivates werden in 150 ml Chloroform gelöst und mit 7 g Brom versetzt. Nach dem wie oben beschriebenen Aufarbeiten erhält man 6,1 g (= 95,5 % d. Th.) gelbe Nadeln vom Schmp. 212° .

522) Bildung der Monobromverbindung vom Schmp. 167° durch Umsatz mit der Hälfte der berechneten Brommenge

In 100 ml absolutem Chloroform werden 4,14 g (0,01 Mol)

des Butadienproduktes gelöst und mit 1,6 g (0,01 Mol) Brom versetzt. Es tritt wie bisher Tieftotfärbung und Bromwasserstoffentwicklung ein. Nach 5 stündigem Stehen wird das Chloroform abdestilliert und der Rückstand mit Isopropanol aufgeköcht. Nach dem Abkühlen fällt ein gelbgrüner kristalliner Niederschlag aus, der aus Butanol umkristallisiert grünlichgelbe Nadeln vom Schmp. $155 - 159^{\circ}$ liefert. Die Beilsteinprobe auf Halogen ist positiv. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Butanol und Eisessig erhält man hellgelbe Nadeln vom Schmp. $160 - 162^{\circ}$. Zur weiteren Reinigung wird die Substanz in Chloroform gelöst und über eine Säule mit Aluminiumoxyd nach Brockmann im Durchlaufverfahren gereinigt. Dabei ist nur die Ausbildung einer schmalen gelben Zone zu beobachten. Aus dem farblosen Eluat erhält man nach dem Aufarbeiten feine verfilzte farblose Nadeln vom Schmp. 166° . Nochmals aus Butanol umkristallisiert zeigen diese einen Schmp. von 167° .

Analyse: 4,173 mg Substanz; 11,149 mg CO_2 ; 1,610 mg H_2O		
$\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Br}$	Berechnet: C: 73,02 %	H: 4,29 %
(493,37)	Gefunden: C: 72,90 %	H: 4,32 %

Die Substanz ist in Alkohol sehr schwer, in Aceton mäßig, in Benzol leicht und in Chloroform sehr leicht löslich. In konz. Schwefelsäure ist sie unter Gelbfärbung schwer löslich; beim Erwärmen tritt Lösung unter Rotfärbung ein, beim Verdünnen mit Wasser fällt die Substanz wieder aus.

5221) Überführung der Monobromverbindung in die Kleinfeller'sche Substanz mittels Brom

0,49 g (0,001 Mol) der Monobromverbindung werden in 20 ml Chloroform gelöst und mit etwas Brom versetzt. Die Lösung färbt sich tieftot und entwickelt Bromwasserstoff. Nach dem Abdampfen des Chloroforms wird der orangerote Rückstand mit Isopropanol aufgeköcht. Beim Abkühlen fallen gelbe Nadeln aus, die nach dem Umkristallisieren aus Butanol einen Schmp. von 212° zeigen. Ein Mischschmelzpunkt mit der Kleinfeller'schen

Substanz ergab keine Schmelzpunktsdepression.

5222) Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf das Monobromprodukt

0,493 g (0,001 Mol) der Monobromverbindung werden mit 20 ml Eisessig und 1 ml 48%iger Bromwasserstoffsäure versetzt. Es ist keinerlei Reaktion zu beobachten. Nunmehr wird zum Sieden erhitzt, die Substanz löst sich ziemlich schwer unter Gelbfärbung der Lösung. Beim Abkühlen geht die Farbe nach gelbgrün über und es fallen feine farblose Nadeln aus. Sie zeigen positive Halogenreaktion und haben einen Schmp. von 166° . Nach dem Umkristallisieren aus Butanol ergibt sich ein Schmp. von 167° , ein Mischschmelzpunkt mit der Ausgangssubstanz zeigt ebenfalls 167° .

In 20 ml Eisessig werden 0,493 g (0,001 Mol) der Monobromverbindung suspendiert und zum Sieden erhitzt. Zu der siedenden Lösung fügt man einige Tropfen 48%ige Bromwasserstoffsäure. Über eine sofort verschwindende Rosafärbung färbt sich die Lösung gelb. Es wird nunmehr 2 Minuten am Sieden gehalten und danach noch 20 Minuten auf dem siedenden Wasserbad belassen. Die Farbe geht von gelb über gelbgrün nach smaragdgrün. Beim Abkühlen fallen farblose drusenförmig vereinigte Nadeln aus, die abgesaugt und mit Methanol gewaschen werden. Nach dem Umkristallisieren aus Butanol zeigen sie einen Schmp. von 167° und können als unverändertes Ausgangsmaterial identifiziert werden.

523) Bildung des Umwandlungsproduktes vom Schmp. 127° durch Einwirkung von einem Viertel der berechneten Brommenge auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1,3) vom Schmp. 228°

In 100 ml absolutem Chloroform werden 4,14 g (0,01 Mol) der Butadienverbindung gelöst und mit 0,8 g (0,005 Mol) Brom versetzt. Die Lösung färbt sich dunkelgrünbraun, wobei eine mäßige Bromwasserstoffentwicklung zu beobachten ist. Nach 8 stündigem Stehen bei Raumtemperatur wird das Chloroform abdestilliert und das hinterbleibende dunkle Öl mit Isopro-

panol aufgeköcht. Beim Abkühlen fallen gelblichgrüne Nadeln vom Schmp. 124° aus. Die Beilsteinprobe auf Halogen verläuft negativ. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Isopropanol erhält man 2,9 g (= 70 % d. Th.) schwach gelblichgrün gefärbte Nadeln vom Schmp. 127° . Ein Mischschmelzpunkt mit einem auf anderem Wege hergestellten Umwandlungsprodukt zeigt keine Depression.

Aus der Mutterlauge können noch 0,5 g (= 12,1 % d. Th.) gelbe Nadeln isoliert werden. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Butanol und Eisessig zeigen sie einen Schmp. von 212° . Im Mischschmelzpunkt werden sie als Kleinfeller'sche Substanz identifiziert.

531) Alkalispaltung des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadiens-(1,3) vom Schmp. 228°

2,07 g (0,005 Mol) des Butadienkörpers werden mit 75 ml 3,5 n methanolischer Kalilauge versetzt und $3 \frac{1}{2}$ Stunden am Rückfluß gekocht. Dabei färbt sich die Mischung dunkelrot. Das Methanol wird nunmehr zum größten Teil abdestilliert und der Rückstand mit 2 n Schwefelsäure angesäuert, wobei die dunkelrote Farbe nach orange umschlägt. Danach wird mit Benzol ausgeschüttelt, zweimal mit Sodalösung, dann mit Wasser neutral gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet.

Nach dem Ansäuern der Sodalösung wird diese mit Äther ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und danach das Lösungsmittel abgedampft. Der bräunlich gefärbte Rückstand wird im Vakuum bei 100° sublimiert. Man erhält 525 mg (= 85,5 % d. Th.) farblose glänzende Blättchen vom Schmp. 121° , die im Mischschmelzpunkt als Benzoesäure identifiziert werden.

Nach dem Abdestillieren des Benzols hinterbleibt ein rot-braunes schmieriges Öl. Dieses wird mit Methanol aufgeköcht, wobei sich beim Abkühlen beträchtliche Mengen harziger Anteile abscheiden. Diese werden entfernt und aus der eingeeengten Mutterlauge fällt ein hellbrauner amorpher Niederschlag aus. Er wird in verdünnter Essigsäure gelöst, aufgeköcht und filtriert. Beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser fällt ein braunes schmieriges Produkt aus. Versuche mit Essigester, Butanol

und Cyclohexan führen zu keinen kristallinen Produkten. Man erhält in jedem Fall schmierige verharzte Anteile.

541) Oxydation des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadiens-(1,3)
mit Salpetersäure in Eisessig

1,03 g (0,0025 Mol) des Butadienderivates werden mit einer Lösung von 2 ml konz. Salpetersäure und 20 ml Eisessig unter Eiskühlung versetzt. Es ist dabei keinerlei Reaktion zu beobachten. Nach dem Aufarbeiten erhält man das eingesetzte Butadienderivat unverändert zurück. Das gleiche Ergebnis erzielt man, wenn man denselben Versuch bei Raumtemperatur durchführt. Erhitzt man aber ein gleiches Gemisch zum Sieden, so geht die Substanz in Lösung, wobei sich die Farbe stärker nach gelb vertieft. Nach 5 minütigem Kochen wird in Wasser gegossen, vom ausgefallenen gelben Niederschlag abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen wird er in Benzol aufgenommen, zuerst mit Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet.

Aus der Sodalösung erhält man nach dem Ansäuern, Ausschütteln mit Äther, Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels 0,19 g (= 62 % d. Th.) Benzoesäure.

Nach dem Abdestillieren des Benzols wird der ölige gelbe Rückstand mit Alkohol aufgenommen. Beim Abkühlen fallen 0,6 g (= 65 % d. Th.) gelbe Spieße aus, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus Butanol einen Schmp. von 158 - 159° zeigen. Sie sind in Chloroform, Benzol und Aceton leicht, in Alkoholen ziemlich schwer löslich. Mit konz. Schwefelsäure geben sie eine violettrote Halochromiefärbung.

Analyse: 3,669 mg Substanz; 10,010 mg CO₂; 1,332 mg H₂O

C₂₃H₁₇O₄N Berechnet: C: 74,37 % H: 4,62 %

(371,36) Gefunden: C: 74,41 % H: 4,06 %

Nach der Analyse wurde also eine Benzoylgruppe abgespalten unter gleichzeitigen Eintritt einer Nitrogruppe.

Analyse: 5,149 mg Substanz; 0,134 ml N₂ bei 23°/736 Torr

C₂₃H₁₇O₄N Berechnet: N: 3,80 %

(371,36) Gefunden: N: 2,90 %

551) Versuche zur katalytischen Hydrierung des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadiens-(1,3) vom Schmp. 228°

In eine 250 ml Hydrierbirne gibt man 2,07 g (0,005 Mol) des Butadienderivates, fügt dazu 100 ml reinen Essigester und etwa 100 mg Palladiumoxyd als Katalysator. Nunmehr wird mit Wasserstoff geschüttelt. Bereits nach 10 Minuten und einer Aufnahme von 60 ml Wasserstoff kommt die Hydrierung zum Stillstand. Es wird vom ungelösten Butadienkörper und Katalysator abfiltriert. Nach dem Einengen des Filtrates fällt ein farbloser kristalliner Niederschlag aus, der nach dem Umkristallisieren aus Eisessig in feinen gelbgrünlichen Nadeln vom Schmp. 228° erhalten wird. Sie zeigen mit dem Ausgangsprodukt keine Schmelzpunktsdepression.

Das gleiche Ergebnis erzielt man bei Verwendung von reinem Eisessig als Lösungsmittel und Platindioxyd als Katalysator. Auch hier kommt die Hydrierung bereits nach 10 Minuten und einer Wasserstoffaufnahme von insgesamt 60 ml zum Stillstand.

552) Reduktion des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadiens-(1,3) mit Lithiumaluminiumhydrid

In einen 250 ml Kolben füllt man 80 ml absolutes Chloroform und 80 ml absoluten Äther. Dazu fügt man 190 mg (0,005 Mol) Lithiumaluminiumhydrid. Nun setzt man einen Soxhlet auf, der mit 1,035 g (0,0025 Mol) des Butadienderivates beschickt ist, und extrahiert 6 Stunden lang. Danach wird vorsichtig unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, mit Benzol ausgeschüttelt und mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid wird das Lösungsmittel abdestilliert und das zurückbleibende hellgelbe Öl in Methanol aufgenommen. Trotz vieler Versuche mit den verschiedensten Lösungsmitteln werden keine kristallinen Anteile erhalten. Eine Analyse ergibt, berechnet für eine Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff, folgende Werte:

Analyse: 2,790 mg Substanz; 3,738 mg CO_2 ; 1,560 mg H_2O		
$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2$	Berechnet: C: 86,10 %	H: 6,26 %
(418,50)	Gefunden: C: 85,47 %	H: 6,26 %

Nimmt man die Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff an, so erhält man folgende Werte:

Analyse: 2,790 mg Substanz; 8,738 mg CO ₂ ; 1,560 mg H ₂ O		
C ₃₀ H ₂₈ O ₂	Berechnet: C: 85,69 %	H: 6,71 %
(420,52)	Gefunden: C: 85,47 %	H: 6,26 %

Die Analysenergebnisse zeigen also, daß sowohl die Aufnahme von 2 Mol, als auch von 3 Mol Wasserstoff möglich ist.

553) Reduktionsversuch mit Natriumborhydrid

Man fügt in einen 250 ml Kolben ein Gemisch von 80 ml Dioxan und 20 ml Methanol, gibt dazu 1,035 g (0,0025 Mol) des Butadienderivates und dann unter gutem Rühren bei Raumtemperatur innerhalb einer halben Stunde portionsweise insgesamt 150 mg Natriumborhydrid. Nach jeder Zugabe ist eine schwache Gasentwicklung zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wird dann noch 6 Stunden lang gerührt und über Nacht stehen gelassen. Nach dem Abfiltrieren von nicht umgesetztem Butadienkörper - es werden 0,67 g (= 64,6 %) zurückgewonnen - wird das Filtrat mit 30 ml verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Nunmehr wird mit Benzol ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird der gelblich gefärbte Rückstand mit einem Alkohol-Benzolgemisch aufgenommen. Beim Abkühlen fallen gelblichgrüne Nadeln vom Schmp. 222° aus. Aus Butanol umkristallisiert schmelzen sie bei 229°.

Analyse: 3,955 mg Substanz; 12,583 mg CO ₂ ; 1,858 mg H ₂ O		
C ₃₀ H ₂₂ O ₂	Berechnet: C: 86,93 %	H: 5,25 %
(414,47)	Gefunden: C: 86,82 %	H: 5,25 %

Nach der Analyse handelt es sich also um das Ausgangsprodukt.

61) Alkalispaltung des Umwandlungsproduktes vom Schmp. 127°

Man versetzt 6,21 g (0,075 Mol) des Umwandlungsproduktes

mit 100 ml Methanol, 160 ml 1 n methanolischer Natronlauge und kocht dann 1 1/2 Stunden am Rückfluß. Die Mischung färbt sich zunächst gelb und dann gelborange. Das Methanol wird nun zu 2/3 abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Benzol ausgeschüttelt. Die gelbe Benzollösung wird zuerst mit Sodalösung, dann mit Wasser neutral gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet.

Nach dem Ansäuern der Sodalösung, Ausschütteln mit Äther, Trocknen über Natriumsulfat und Abdampfen des Lösungsmittels erhält man 1,3 g (= 72 % d. Th.) glänzende Blättchen, die nach der Sublimation einen Schmp. von 121° zeigen und als Benzoessäure erkannt werden.

Aus der gelben Benzollösung wird das Lösungsmittel zum größten Teil abgedampft. Die zurückbleibende orangefarbene Flüssigkeit wird gekühlt, wobei sich nach einigen Tagen gelbe Kristalle abscheiden. Diese werden abgeseigt, in Benzol aufgenommen und über eine Säule mit Aluminiumoxyd nach Brockmann chromatographisch gereinigt. Dabei bilden sich 3 Zonen aus, eine breite gelbe, eine schmale orangefarbene und eine schmale schwachgelbe. Aus der gelben Zone erhält man nach dem Eluieren und Abdunsten des Benzols ein zähes gelbes Öl, das sich in Methanol nicht löst. Mit Benzol/Methanol aufgenommen, scheiden sich gelbe Nadeln ab, die aus Butanol umkristallisiert zunächst einen Schmp. von $255 - 260^{\circ}$ zeigen. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol/Alkohol, Chloroform/Alkohol und Butanol erhält man feine gelbe Nadeln von Schmp. 286° . Sie sind in Alkoholen sehr schwer, in Benzol und Chloroform leicht löslich. Die Ausbeute beträgt 1,5 g (= 64,5 % d. Th.)

Analyse: 4,011 mg Substanz; 13,020 mg CO_2 ; 1,918 mg H_2O			
$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}$	Berechnet:	C: 88,98 %	H: 5,85 %
(310,37)	Gefunden:	C: 88,58 %	H: 5,35 %

Tränkt man ein Filtrierpapier mit der in Chloroform gelösten Substanz und setzt es dann Bromdämpfen aus, so färbt es sich intensiv blaugrün.

Aus der orangefarbenen und auch der schwach gelben Zone

werden nur Spuren von öligen Produkten erhalten, die sich nicht zur Kristallisation bringen lassen.

621) Oxydation des Umwandlungsproduktes vom Schmp. 127°
mit Kaliumpermanganat

4,14 g (0,01 Mol) des Umwandlungsproduktes werden mit 50 ml Aceton und 10 ml Wasser versetzt. Dazu fügt man 3,5 g Kaliumpermanganat und kocht 1 Stunde am Rückfluß. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Braunsteins wird das Filtrat angesäuert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die orangefarbene Chloroformlösung wird zuerst mit Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Nach dem Ansäuern der Sodalösung, Ausschütteln mit Äther, Trocknen über Natriumsulfat und Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleiben 0,8 g (= 65,5 % d. Th.) Rückstand, der durch Sublimation gereinigt wird und glänzende Blättchen vom Schmp. 121° liefert, die als Benzoesäure identifiziert werden.

Nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterbleibt ein dunkelrotes Öl. Dieses wird mit Äthanol aufgeköcht, wobei sich beim Abkühlen zuerst etwas Harz abscheidet. Beim weiteren Stehen fallen hellgelbe stäbchenartige Kristalle aus, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus viel Alkohol einen Schmp. von 127° zeigen und als unveränderte Ausgangssubstanz identifiziert werden.

Die gleiche Oxydation wird mit 2,07 g (0,005 Mol) des Butadienderivates und 2,0 g Kaliumpermanganat in wäßriger Dioxanlösung durchgeführt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man neben 0,45 g Benzoesäure (d. s. 73,7 % bezogen auf 1 Mol) in der Hauptsache das Ausgangsprodukt vom Schmp. 127° zurück, daneben aber noch eine geringe Menge eines gelben Öles, das nicht näher untersucht werden kann.

622) Oxydation des Umwandlungsproduktes vom Schmp. 127°
mit Selendioxyd

In einem 100 ml Kolben werden 2 g (fast 0,02 Mol) Selendioxyd mit 50 ml über KOH destilliertem Dioxan, dem man 0,4

ml Wasser zusetzt, bis zur Lösung am Rückfluß gekocht - Dauer etwa 1 1/2 Stunden -. Danach fügt man 6,21 g (0,015 Mol) des Umwandlungsproduktes zu und kocht unter Rühren 14 Stunden lang am Rückfluß. Die Mischung färbt sich dabei gelb. Nach dem Abkühlen wird vom abgeschiedenen Selen abfiltriert, das gelbe Filtrat mit Methanol versetzt und über Nacht stehen gelassen. Danach wird vom nochmals ausgefallenen Selen abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Das zurückbleibende eigelbe Öl wird mit Methanol aufgeköcht. Beim Abkühlen fällt ein körniger eigelber Niederschlag aus; dieser wird abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält gelbe Nadeln vom Schmp. 209° , die nach nochmaligem Umkristallisieren aus Butanol nunmehr einen Schmp. von 213° zeigen. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Kleinfeller'schen Produkt ergibt keine Depression. Die Ausbeute beträgt 4,1 g (= 64 % d. Th.).

Aus der Mutterlauge scheiden sich bei weiterem Einengen gelbliche Kristalle ab, die in Benzol gelöst und über eine Säule mit Aluminiumoxyd nach Brockmann chromatographisch gereinigt werden. Dabei bilden sich zwei Zonen aus, eine grünlichgelbe und eine hellgelbe.

Aus der ersteren werden nach dem Eluieren und Abdunsten des Benzols 1,2 g (= 18,7 % d. Th.) grünstichige Spieße erhalten, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Isopropanol einen Schmp. von 127° zeigen und als Ausgangsprodukt identifiziert werden. Aus der hellgelben Zone kann nur eine sehr geringe Menge eines gelben Öles isoliert werden, das nicht näher untersucht wird.

623) Oxydation des Umwandlungsproduktes vom Schmp. 127° mit Salpetersäure in Eisessig

2,07 g (0,005 Mol) des Umwandlungsproduktes werden mit 50 ml Eisessig und 5 ml konz. Salpetersäure versetzt. Unter öfterem Umschütteln läßt man die Mischung bei Raumtemperatur stehen, wobei die Substanz langsam unter Gelbfärbung in Lösung geht. Nach 5 Stunden wird mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die Ätherlösung wird zuerst mit Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmit-

tel wird abgedampft und das zurückbleibende orangerote Öl mit Isopropanol aufgeköcht. Beim Abkühlen fällt ein hellgelber kristalliner Niederschlag aus, der mehrmals aus Alkohol umkristallisiert fast farblose Nadeln vom Schmp. 159° liefert. Sie sind in Alkoholen ziemlich schwer, in Benzol, Chloroform und Aceton leicht löslich. Mit Eisen-III-chlorid geben sie keine Reaktion, mit konz. Schwefelsäure eine violettrote Färbung. Erhitzt man die Substanz mit etwas Kalium, so ist mit den üblichen Methoden Stickstoff nachzuweisen. Durch Mischschmelzpunkt mit dem auf gleichem Wege erhaltenen Oxydationsprodukt des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadiens-(1,3) vom Schmp. 228° wird die Identität der beiden Substanzen bewiesen.

631) Versuche zur katalytischen Hydrierung des Umwandlungsproduktes vom Schmp. 127°

In eine 250 ml Hydrierbirne füllt man 4,14 g (0,01 Mol) des Umwandlungsproduktes, 100 ml reinen Alkohol, welcher mit einigen Tropfen Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion gegen Lackmus versetzt wird, und etwa 100 mg Palladiumoxyd. Nunmehr wird mit Wasserstoff geschüttelt, aber bereits nach 10 Minuten und einer Aufnahme von 50 ml Wasserstoff bleibt die Hydrierung stehen. Danach wird das Reaktionsgemisch durch Zugabe von Chloroform in Lösung gebracht und vom Katalysator abfiltriert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhält man das eingesetzte Umwandlungsprodukt quantitativ zurück.

In einem neuen Versuch werden 4,14 g (0,01 Mol) des Umwandlungsproduktes in 100 ml reinem Essigester gelöst, mit etwa 100 mg Platindioxyd als Katalysator versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Aber auch hier bleibt die Hydrierung nach einer Aufnahme von 50 ml Wasserstoff stehen. Das eingesetzte Ausgangsmaterial wird quantitativ zurückerhalten.

632) Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid auf das Umwandlungsprodukt vom Schmp. 127°

Zu 170 mg (0,00375 Mol + 20 % Überschuß) Lithiumaluminiumhydrid in 50 ml absolutem Äther fügt man unter gutem Rühren

bei Raumtemperatur 3,10 g (0,0075 Mol) des Umwandlungsproduktes, gelöst in 50 ml Benzol und 20 ml Äther. Es ist dabei keinerlei Reaktion zu beobachten. Man kocht nunmehr 1 1/2 Stunden am Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird unter Eiskühlung vorsichtig mit 30 ml verdünnter Schwefelsäure zersetzt und ausgeäthert. Die gelblichgrüne Ätherlösung wird wiederholt mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein schwachgelbes Öl, das nur sehr langsam erstarrt. Nach dem Trocknen im Hochvakuum erweicht es zwischen 43 und 48°. Das Öl ist in allen Lösungsmitteln, außer in Petroläther, aus dem es schmierig anfällt, sehr leicht löslich. Versuche, durch Verwendung von Lösungsmittelgemischen eine Kristallisation zu erreichen, bleiben sämtlich erfolglos.

Analyse: 4,135 mg Substanz; 13,096 mg CO ₂ ; 2,160 mg H ₂ O	
C ₃₀ H ₂₄ O ₂	Berechnet: C: 86,51 % H: 5,81 %
(416,49)	Gefunden: C: 86,38 % H: 5,87 %

Kocht man das gelbe Öl mit Eisessig auf, so färbt sich die zunächst gelbe Lösung grünlich. Beim Abkühlen fällt ein gelber Niederschlag aus, der nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol/Benzol und Butanol in Form feiner gelber Nadeln vom Schmp. 285 - 286° erhalten wird.

Analyse: 3,270 mg Substanz; 10,635 mg CO ₂ ; 1,526 mg H ₂ O	
C ₂₃ H ₁₈ O	Berechnet: C: 88,98 % H: 5,85 %
(310,37)	Gefunden: C: 88,75 % H: 5,22 %

Ein Mischschmelzpunkt mit dem Alkalispalterprodukt zeigt keine Depression. Da auch die Analysenwerte übereinstimmen, sind beide Substanzen identisch.

Umsetzungen mit der doppelten und auch der dreifachen Menge des erforderlichen Lithiumaluminiumhydrids ergeben in keinem Falle kristalline Produkte. Man erhält immer das gleiche gelbe Öl.

Versuche, durch Einwirkung von Acetylierungsmitteln, wie

Keten und Acetylchlorid, zu kristallinen Produkten zu gelangen, bleiben sämtlich erfolglos.

633) Einwirkung von Natriumborhydrid auf das Umwandlungsprodukt vom Schmp. 127°

Zu einer Lösung von 60 ml Dioxan und 20 ml Methanol fügt man 1,03 g (0,0025 Mol) des Umwandlungsproduktes und gibt zu dieser unter Rühren bei Raumtemperatur 75 mg (0,002 Mol) Natriumborhydrid. Es wird 8 Stunden lang gerührt und 16 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Danach wird mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt, ausgeäthert, mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wird das schwach gelbliche Öl in etwas Benzol aufgenommen und über eine Säule mit Aluminiumoxyd nach Brockmann chromatographisch gereinigt. Es ist nur eine breite gelbe Zone zu beobachten. Aus dieser erhält man nach dem Abdunsten des Lösungsmittels ein gelbes Öl, welches in den üblichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist. Beim Stehen an der Luft tritt wahrscheinlich Zersetzung ein, denn es ist ein deutlich wahrnehmbarer Geruch nach Benzaldehyd festzustellen. Beim Trocknen im Hochvakuum erstarrt das Öl nicht, sondern bleibt zähflüssig. Eine durchgeführte Analyse ergibt - wahrscheinlich infolge der oben erwähnten Zersetzung - keine reproduzierbaren Werte.

711) Permanganatoxydation der Kleinfeller'schen Substanz

2,14 g (0,005 Mol) der Verbindung werden in 50 ml Aceton suspendiert und mit 2 g Kaliumpermanganat versetzt. Dabei ist eine leichte Erwärmung sowie Abscheidung von Braunstein zu beobachten. Nach dem Stehen über Nacht wird vom abgeschiedenen Braunstein abgesaugt und mit Aceton nachgewaschen. Nunmehr wird mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die gelbe Ätherlösung wird zuerst mit Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers ist die Ausscheidung eines farblosen Niederschlages zu beobachten. Die Destillation wird unterbrochen

und der gesamte Rückstand mit Methanol versetzt. Dabei bleibt der farblose Niederschlag ungelöst. Aus der gelben Methanol-lösung erhält man 1,3 g (= 60 % d. Th.) gelbe Nadeln, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus Methanol einen Schmp. von 94° zeigen. Ein Mischschmelzpunkt mit reinem Benzil ergibt keine Depression.

Der farblose Niederschlag wird aus Benzol/Alkohol umkristallisiert; man erhält feine farblose Nadeln vom Schmp. 283° .

Analyse: 3,696 mg Substanz; 11,641 mg CO_2 ; 1,751 mg H_2O		
$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$	Berechnet: C: 85,72 %	H: 5,50 %
(182,14)	Gefunden: C: 85,95 %	H: 5,30 %

Die Substanz ist in Alkoholen sehr schwer, in Aceton mäßig, in Chloroform und Benzol leicht löslich.

Nach dem Ansäuern der Sodalösung, Ausäthern, Trocknen über Natriumsulfat und Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt kein Rückstand.

712) Oxydation der Kleinfeller'schen Substanz mit Salpetersäure in Eisessig

1,07 g (0,0025 Mol) der Verbindung werden mit 14 ml Eisessig und 6 ml konz. Salpetersäure versetzt. Auch nach mehreren Stunden Stehens bei Raumtemperatur ist keine Reaktion zu beobachten; man erhitzt daher die Mischung zum Sieden und hält sie 5 Minuten dabei. Danach wird in Wasser gegossen, der ausgefallene gelbe Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in Benzol gelöst. Die gelbe Benzollösung wird zuerst mit Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet.

Die Sodalösung wird angesäuert, ausgeäthert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhält man 0,18 g (= 59 % d. Th.) farblose Blättchen, die nach dem Sublimieren einen Schmp. von 121° zeigen und als Benzoesäure erkannt werden.

Nach dem Abdestillieren des Benzols wird der ölige Rück-

stand in Alkohol aufgenommen. Beim Abkühlen erhält man 0,42 g (d. s. 39,2 %) gelbe Nadeln, die nach dem Umkristallisieren aus Butanol einen Schmp. von 212° zeigen und nicht umgesetztes Ausgangsmaterial darstellen. Als Rückstand der Mutterlauge bleibt ein orangegelbes zähes Öl zurück, das nicht näher untersucht werden kann.

721) Einwirkung von Diazomethan auf die Kleinfeller'sche Substanz

2,14 g (0,005 Mol) der Verbindung werden in 50 ml Äther suspendiert und mit einem Überschuß ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Es ist dabei keinerlei Reaktion zu beobachten. Nach dem Abdunsten des Äthers erhält man das eingesetzte Ausgangsmaterial unverändert zurück.

In einem erneuten Versuch wird bei der Zugabe der Diazomethanlösung auch etwas Methanol als reaktionsauslösender Katalysator zugegeben. Aber auch hier ist keinerlei Reaktion zu beobachten, und man erhält die eingesetzte Substanz quantitativ zurück.

Ebenso führt die Anwendung von Siedesteinchen als reaktionsauslösender Katalysator zu keinem Ergebnis.

In einem anderen Versuch wird die Substanz in absolutem Chloroform gelöst und mit absolut ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Auch hierbei ist keine Reaktion zu beobachten; man erhält nach dem Abdunsten der Lösungsmittel das eingesetzte Produkt unverändert zurück.

731) Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Kleinfeller'sche Substanz

Man löst 2,14 g (0,005 Mol) der Verbindung in 25 ml Pyridin. Dazu fügt man 20 ml Essigsäureanhydrid, einige Körnchen wasserfreies Natriumacetat und erhitzt 4 Stunden am Rückfluß. Nach dem Abkühlen fällt ein gelber Niederschlag aus, der aus Eisessig umkristallisiert 2,05 g (d. s. 95,5 %) gelbe Nadeln vom Schmp. 212° liefert und nicht umgesetztes Ausgangsprodukt darstellt.

Der gleiche Ansatz wie oben wird nunmehr 8 Stunden am Rück-

fluß gekocht und sofort mit verdünnter Natronlauge neutralisiert. Das ausgefallene gelbe Produkt wird abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält 1,95 g (d. s. 91,5 %) gelbe Nadeln vom Schmp. 212° , die unverändertes Ausgangsprodukt darstellen.

732) Einwirkung von Keten auf die Kleinfeller'sche Verbindung

1,07 g (0,0025 Mol) der Substanz werden in 25 ml absolutem Chloroform gelöst, mit einer Spur Natriumacetat und etwas p-Toluolsulfosäure versetzt. Man leitet nunmehr eine Stunde lang Keten in die Lösung. Danach wird kurz aufgeköcht, filtriert und das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand wird mit Butanol aufgeköcht; man erhält nach dem Abkühlen 0,9 g (d. s. 94,5 %) gelbe Nadeln vom Schmp. 212° , die als unverändertes Ausgangsprodukt erkannt werden.

Auch eine Verlängerung der Keteneinleitungszeit erbringt keine besseren Resultate.

741) Einwirkung von Phosphoräpentachlorid auf das Kleinfeller'sche Produkt

Zu 1,07 g (0,0025 Mol) der in 40 ml Benzol suspendierten Substanz gibt man portionsweise etwa 1 g Phosphoräpentachlorid und erwärmt die Mischung auf dem Wasserbad. Unter Blutrötfärbung der Mischung geht die Substanz in Lösung. Beim nachfolgenden Ausschütteln mit Wasser schließt die rote Farbe nach gelb um. Die Benzollösung wird über Calciumchlorid getrocknet und dann abgedampft. Der flüchtige Rückstand wird in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterläßt ein gelber pastöser Rückstand, welcher mit Methanol verrührt wird. Man erhält dabei 0,6 g (d. s. 63,3 %) gelbe Nadeln, die nach dem Umkristallisieren aus Eisessig einen Schmp. von 212° zeigen und unverändertes Ausgangsmaterial darstellen.

742) Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die Kleinfeller'sche Verbindung

In 20 ml Benzol werden 2,14 g (0,005 Mol) der Substanz

suspendiert, mit 1 ml (= 1,67 g) Phosphoroxychlorid versetzt und 50 Minuten lang am Rückfluß gekocht. Die Mischung färbt sich sofort blutrot. Danach wird auf Eis gegossen, wobei sich ein grünschwarzer Niederschlag abscheidet. Dieser wird abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. In Methanol löst er sich mit gelber Farbe unter Abscheidung eines schwarzen unlöslichen Niederschlages, welcher als verkohlte Substanz erkannt wird. Das Rohprodukt ist in konz. Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe löslich, die beim Verdünnen mit Wasser nach grün umschlägt. In Eisessig löst es sich mit smaragdgrüner Farbe, die sich beim Erhitzen vertieft und beim Verdünnen mit Wasser nach gelb umschlägt. Erhitzt man das Rohprodukt mit konz. Salpetersäure, kühlt ab, fügt etwas 5%ige Ammonmolybdatlösung zu, kocht kurz auf, so fällt nach kurzer Zeit ein gelber Niederschlag aus, der damit die Anwesenheit von Phosphor anzeigt.

Das Rohprodukt wird mit Alkohol ausgekocht, filtriert und eingeengt. Dabei fallen 0,7 g (d. s. 32,8 %) schmutziggelbe Nadeln aus, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig einen Schmelzpunkt von 212° zeigen und unverändertes Ausgangsmaterial darstellen.

2,14 g (0,005 Mol) der Substanz werden mit 1,67 g Phosphoroxychlorid im Bombenrohr 2 Stunden auf $200 - 220^{\circ}$ erhitzt. Man erhält eine schwarzgrüne Masse, aus der man neben sehr viel verkohlten Anteilen nur eine geringfügige Menge des schon oben erwähnten grünlichen Reaktionsproduktes isolieren kann.

751) Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid auf die Kleinfeller'sche Verbindung

Zu 230 mg (0,005 Mol + 20 % Überschuß) Lithiumaluminiumhydrid in 50 ml absolutem Äther fügt man nach und nach eine Suspension von 4,28 g (0,01 Mol) der Kleinfeller'schen Substanz in einer Lösung von 50 ml absolutem Äther und 50 ml absolutem Benzol. Es ist dabei keine Reaktion zu beobachten. Nunmehr wird eine Stunde lang am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen zersetzt man vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure und äthert aus. Die grünlichgelbe ätherische Lösung wird gründ-

lich mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein hellgelbes Öl, das beim Trocknen im Hochvakuum zu einer klaren, glasigen Masse erstarrt. Es ist in fast allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, nur mit Petroläther bildet es schmierige Produkte. Mit all diesen Lösungsmitteln ist keine Kristallisation zu erreichen. Bei Anwendung eines Gemisches aus Alkohol und Essigester ist nach einigen Tagen die Abscheidung eines farblosen kristallinen Niederschlages zu beobachten; die Ausbeute beträgt etwa 20 mg. Aus Alkohol umkristallisiert erhält man farblose Spieße, die unter Gelbfärbung bei 194° schmelzen. Sie sind in Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff leicht, in Aceton mäßig und in Alkohol schwer löslich.

Analyse: 4,135 mg Substanz; 12,616 mg CO_2 ; 2,113 mg H_2O	
$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_3$	Berechnet: C: 83,30 % H: 5,60 %
(432,49)	Gefunden: C: 83,27 % H: 5,72 %

Weitere Umsätze mit der doppelten, dreifachen und vierfachen Menge des benötigten Lithiumaluminiumhydrids führen nur zu gelben Ölen, aus denen keine kristallinen Produkte gewonnen werden können.

Versuche, das Öl mit Acetylchlorid in Pyridin umzusetzen, führen zu einer zähen braunen Schmiere, die nicht kristallin wird und infolge der geringen Menge nicht aufgearbeitet werden kann.

Löst man das Öl in Chloroform, fügt etwas p-Toluolsulfosäure als Katalysator zu und leitet 2 Stunden lang Keten ein, so erhält man nach dem Aufarbeiten nur wieder ein gelbes Öl. Dieses wird im Hochvakuum getrocknet. Die erhaltene glasige Masse hat einen Erweichungspunkt von etwa $42 - 45^{\circ}$.

Analyse: 4,149 mg Substanz; 12,062 mg CO_2 ; 2,226 mg H_2O	
$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{O}_5$	Berechnet: C: 79,06 % H: 5,47 %
(516,56)	Gefunden: C: 79,29 % H: 6,00 %

752) Katalytische Hydrierung der Kleinfeller'schen Verbindung

In eine 250 ml Hydrierbirne füllt man 4,28 g (0,01 Mol) der Substanz, 100 ml reinen Alkohol, dem bis zur sauren Reaktion gegen Lackmus einige Tropfen Salzsäure zugesetzt werden, und etwa 100 mg Palladiumoxyd als Katalysator. Die Wasserstoffaufnahme ist in den ersten 15 Minuten sehr stark, dann läßt sie nach. Nach 5 Stunden hat die Substanz rund 550 ml Wasserstoff (red.) aufgenommen. Da eine weitere Aufnahme nur noch sehr langsam erfolgt, wird die Hydrierung abgebrochen. Man versetzt das Reaktionsgemisch zur Lösung der Substanz mit Chloroform und filtriert ab. Das Filtrat wird zunächst mit schwach natriumbicarbonathaltigem Wasser, dann mit reinem Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelbes Öl, das mit Alkohol aufgeköcht wird. Aus der erkalteten Lösung scheiden sich fast farblose Kristalle ab, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus Alkohol und Filtrieren durch Aktivkohle als farblose sechseckige Plättchen und drusenförmig vereinigte Spieße erhalten werden. Die Ausbeute beträgt 3,5 g (= 76 % d. Th.). Die beiden Kristallformen werden einzeln untersucht. Der Schmp. von 150° stimmt bei beiden Kristallformen überein. Sie sind in Alkoholen schwer, in Aceton mäßig und in Chloroform leicht löslich. Mit konz. Schwefelsäure geben sie eine hellgelbe Lösung, bei Zusatz von etwas Wasser schlägt die Farbe nach kirschrot um, bei stärkerer Verdünnung fällt ein farbloser Niederschlag aus.

Analyse der sechseckigen Plättchen:

	3,471 mg Substanz; 10,607 mg CO_2 ; 1,621 mg H_2O
$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_3$	Berechnet: C: 83,30 % H: 5,60 %
(432,49)	Gefunden: C: 83,39 % H: 5,23 %

Analyse der drusenförmig vereinigten Spieße:

	3,433 mg Substanz; 10,472 mg CO_2 ; 1,561 mg H_2O
$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_3$	Berechnet: C: 83,30 % H: 5,60 %
(432,49)	Gefunden: C: 83,25 % H: 5,09 %

In 20 ml Chloroform werden 1 g der hydrierten Substanz gelöst

und einige Körnchen p-Toluolsulfosäure als Katalysator zugefügt. Nunmehr leitet man bei Raumtemperatur 2 Stunden Keten ein. Danach wird die Lösung mit etwas wasserfreiem Natriumacetat versetzt, kurz aufgeköcht und filtriert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Alkohol aufgenommen. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Isopropanol erhält man farblose Stäbchen und Spieße vom Schmp. $149 - 150^{\circ}$. Sie zeigen mit dem Ausgangsprodukt keine Schmelzpunktsdepression. Man erhält 0,95 g (d. s. 95 %) zurück.

0,43 g (0,001 Mol) der hydrierten Substanz werden in 15 ml Pyridin gelöst und mit etwas Acetylchlorid versetzt. Nach 18 stündigem Stehen bei Raumtemperatur wird mit Wasser versetzt und mit Benzol ausgeschüttelt. Die Benzollösung wird mit Wasser neutral gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt eine braune Schmiere, die trotz vieler Versuche nicht zur Kristallisation zu bringen ist.

Eine Probe der Substanz wird in Alkohol gelöst, mit methanolischer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung versetzt, kurz aufgeköcht und stehen gelassen. Trotz mehrtägigen Stehens ist keine Abscheidung eines Niederschlages zu beobachten.

7521) Isomerisierung der hydrierten Substanz an einer Säule mit Aluminiumoxyd

Man löst 1 g der Substanz in absolutem Chloroform und läßt die Lösung durch eine Säule mit Aluminiumoxyd nach Brockmann laufen. Als Eluierungsmittel wird Benzol verwendet. An der Säule ist nur die Ausbildung einer breiten gelben Zone zu beobachten. Aus den farblosen Eluaten vor und nach der gelben Zone kann nichts isoliert werden. Aus dem gelben Eluat erhält man nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und Aufnehmen des Rückstandes in Alkohol gelbliche Stäbchen vom Schmp. $134 - 137^{\circ}$; nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol gewinnt man schwachgelbe Stäbchen und drusenförmig vereinte Spieße vom Schmp. $139 - 140^{\circ}$. Sie sind in Chloroform und Benzol leicht, in Aceton mäßig und in Alkoholen schwer löslich.

Analyse: 3,201 mg Substanz; 9,771 mg CO₂; 1,541 mg H₂O
 $C_{30}H_{24}O_3$ Berechnet: C: 83,30 % H: 5,60 %
 (432,49) Gefunden: C: 83,29 % H: 5,39 %

752a) UV-Aufnahmen der hydrierten Kleinfeller'schen Verbindung vom Schmelzpunkt 139 - 140°

Die UV-Absorptionskurve wird mit einem Zeiss-Opton M 4 Q aufgenommen. Man erhält folgende Werte:

Molekulargewicht der Substanz: 432,50

Konzentration c: $4,647 \cdot 10^{-5}$ Mol/l, d. s. 20,100 mg/l

Schichtdicke d: 1 cm

Lösungsmittel: Chloroform

λ in m μ	log ϵ	λ in m μ	log ϵ
220	3,77	300	3,945
225	3,86	305	3,98
230	3,93	310	4,03
235	4,01	315	4,06
240	4,30	317	4,066
245	4,395	318	4,069
248	4,412	319	4,067
249	4,414	320	4,066
250	4,413	325	4,055
255	4,36	330	4,03
260	4,22	335	3,99
265	4,04	340	3,94
270	3,84	345	3,88
275	3,73	350	3,81
280	3,70	355	3,72
285	3,76	360	3,62
290	3,82	365	3,51
295	3,89	370	3,38

752b) UV-Aufnahme der Kleinfeller-Substanz vom Schmp. 212°

Die UV-Absorptionskurve wird mit einem Zeiss-Opton M 4 Q aufgenommen. Man erhält folgende Werte:

Molekulargewicht der Substanz: 428,46

Konzentration c: $2,287 \cdot 10^{-5}$ Mol/l, d.s. 9,80 mg/l

Schichtdicke d: 1 cm

Lösungsmittel: Chloroform

λ in $m\mu$	$\log \epsilon$	λ in $m\mu$	$\log \epsilon$
240	4,294	320	3,936
243	4,305	330	4,015
250	4,258	340	4,075
260	4,144	343	4,081
270	4,02	350	4,064
280	3,905	360	4,000
290	3,80	370	3,86
300	3,75	380	3,813
310	3,786		

753) Einwirkung von Natriumborhydrid auf die Kleinfeller'sche Verbindung

Zu einer Lösung von insgesamt 115 mg (0,0025 Mol, 20 % Überschuß) Natriumborhydrid in 50 ml 80%igem Dioxan fügt man eine Lösung von 2,14 g (0,005 Mol) der Substanz in 70 ml Dioxan unter Rühren und bei Raumtemperatur. Die Lösung färbt sich zuerst orange und dann orangerot. Nach 6 stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird nunmehr eine Stunde lang am Rückfluß gekocht, abgekühlt und mit 20 ml verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Danach wird mit Benzol extrahiert, mit Wasser neutral gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein orangefarbenes Öl, welches mit Alkohol aufgeköcht wird. Beim Abkühlen fallen gelbe Nadeln aus, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Butanol einen Schmp. von 212° zeigen, die unverändertes Ausgangsprodukt darstellen. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels erhält man eine sehr geringe Menge eines gelben Öles, das nicht näher untersucht werden kann.

In einem erneuten Ansatz werden 2,14 g (0,005 Mol) der Substanz in einer Mischung von 80 ml Dioxan und 20 ml Methanol gelöst. Dazu fügt man innerhalb von 1 Stunde portions-

weise insgesamt 380 mg (0,01 Mol) Natriumborhydrid. Bei jeder Zugabe ist eine leichte Gasentwicklung zu beobachten. Die Lösung färbt sich wie vorgehend zuerst orange, dann orangerot und am Ende hellgelb. Man läßt die Reaktionsmischung unter öfterem Umschütteln 36 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Danach wird mit 25 ml verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Benzol ausgeschüttelt. Die Benzollösung wird gut mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird das zurückbleibende orangerote Öl in etwas trockenem Benzol aufgenommen und über eine Säule mit Aluminiumoxyd nach Brockmann chromatographisch gereinigt. Als Eluierungsmittel wird zuerst Benzol und dann Benzol/Methanol (10 : 2) verwendet. Man beobachtet die Ausbildung von 2 gelben Zonen, die sich nur in der Intensität ihrer Farbe etwas unterscheiden. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels erhält man gelbe Öle, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln gut löslich sind und sich trotz vieler Versuche nicht zur Kristallisation bringen lassen. Das gelbe Öl wird im Hochvakuum getrocknet, dabei erhält man ein sehr zähes, etwas dunkleres Öl, welches nicht fest wird. Eine Analyse ergibt keine reproduzierbaren Werte.

76) Umlagerung der Kleinfeller'schen Verbindung durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure zum isomeren Produkt vom Schmp. 230°

4,28 g (0,01 Mol) der Substanz werden mit 100 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Die Substanz geht unter Blutrotfärbung langsam in Lösung. Danach wird 1 Stunde lang auf dem Wasserbad auf etwa 80° erwärmt und anschließend in 800 ml Wasser eingegossen. Dabei bildet sich eine milchige, schwach gelblich gefärbte Suspension. Diese wird mit Benzol ausgeschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man ein gelbes Öl, welches mit Alkohol aufgenommen wird. Beim Abkühlen scheidet sich ein gelblich gefärbter kristalliner Niederschlag ab, wobei man nach zweimaligem Umkristallisieren aus viel Alkohol 1,1 g (d. s. 26 % d. Th.) farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 229 - 230° erhält.

761) Oxydationsversuche mit dem isomeren Produkt vom Schmp. 230°

0,43 g (0,001 Mol) der Substanz werden in 30 ml Eisessig suspendiert. Dazu fügt man eine Lösung von 1 g Chromsäure in 20 ml Eisessig. Die Mischung wird nun $2\frac{1}{2}$ Stunden auf dem siedenden Wasserbad erwärmt und dann 12 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Danach wird mit Wasser verdünnt und mit Benzol ausgeschüttelt. Die gelbe Benzollösung wird zuerst mit Sodalösung behandelt, dann mit Wasser neutral gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein orangefarbenes Öl, das mit Alkohol aufgenommen wird. Beim Abkühlen erhält man 0,29 g (d. s. 67,5 %) schwach gelbliche Blättchen, die zweimal aus Alkohol umkristallisiert werden und einen Schmp. von 229° zeigen. Sie werden als unverändertes Ausgangsprodukt identifiziert. Aus der Mutterlauge erhält man nach dem Abdunsten des Lösungsmittels eine äußerst geringe Menge eines orangefarbenen Öles, das nicht näher untersucht werden kann.

762) 2,4-Dinitrophenylhydrazon des isomeren Produktes vom Schmp. 230°

Etwas Substanz wird in Methanol, dem etwas Benzol zugesetzt wird, gelöst und mit einer Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin versetzt, kurz aufgeköcht und abgekühlt. Dabei fällt ein orangegelber Niederschlag aus, der aus Alkohol/Essigester umkristallisiert orangegelbe Blättchen vom Schmp. 251° liefert. Sie sind in Alkoholen sehr schwer, in Essigester mäßig und in Aceton leicht löslich.

Analyse: 3,213 mg Substanz; 0,247 ml N_2 ; $23^{\circ}/740$ Torr

$C_{36}H_{24}O_6N_4$
(608,6)

Berechnet: N: 9,21 %

Gefunden: N: 8,63 %

81) Darstellung des 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzyl-butindiols-(1,4)

Durch eine Grignardlösung, hergestellt aus 12,17 g (0,5 Mol) Magnesium, 54,6 g (0,5 Mol) Äthylbromid und 180 ml absolutem

Äther, leitet man unter Eiskühlung 24 Stunden lang Acetylen ein, bis der Äther praktisch entfernt ist. In das so hergestellte Acetylenbismagnesiumbromid läßt man unter Eiskühlung langsam innerhalb 1/2 Stunde eine Lösung von 49 g (0,025 Mol) Desoxybenzoin in 120 ml Benzol unter Rühren zutropfen. Danach wird das Reaktionsgemisch 24 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 1 Stunde am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird unter Eiskühlung mit eisgekühlter konz. Ammonchloridlösung zersetzt. Nach dem Ausäthern und Waschen mit Wasser wird über Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibende rotbraune Öl wird mit Alkohol verrührt, wobei sich nach dreitägigem Stehen 5 g (= 9,6 % d. Th.) farblose Kristalle abscheiden. Aus Alkohol umkristallisiert erhält man prismatische Stäbchen vom Schmp. 135°; sie sind in der Kälte in Methanol, Alkohol und Benzol schwer löslich.

Analyse: 3,670 mg Substanz; 11,538 mg CO ₂ ; 2,070 mg H ₂ O		
C ₃₀ H ₂₆ O ₂	Berechnet: C: 86,09 %	H: 6,26 %
(418,5)	Gefunden: C: 85,75 %	H: 6,31 %

Die Mutterlauge wird in 40 ml Benzol aufgenommen, gut mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Die Lösung wird nunmehr über eine Säule mit Aluminiumoxyd nach Brockmann chromatographisch gereinigt. Als Eluierungsmittel wird zuerst Benzol, dann Benzol/Methanol (10 : 1) verwendet. Aus den einzelnen Fraktionen zu je 20 ml läßt man das Benzol abdunsten. Aus den Fraktionen 1 - 3 erhält man nur ein rotbraunes Öl, welches sich nicht zur Kristallisation bringen läßt. Aus den Fraktionen 4 - 7 gewinnt man nach mehrmaligem Verrühren mit Cyclohexan einen farblosen Niederschlag. Die Fraktionen 8 - 24 liefern diesen farblosen Niederschlag bereits nach dem Abdunsten des Benzols, allerdings mit etwas rotbraunem Öl verunreinigt, das durch Zugabe von etwas Cyclohexan in Lösung gebracht wird. Man erhält so insgesamt 14 g eines farblosen Produktes, das nach dem Umkristallisieren aus Cyclohexan und wäbrigem Methanol in Form farbloser Blättchen vom Schmp. 129° erhalten wird. Die Ausbeute beträgt 27 % d. Th.

Sie sind in Methanol, Alkohol und Benzol in der Kälte leicht löslich.

Analyse: 3,379 mg Substanz; 10,681 mg CO₂; 1,903 mg H₂O
C₃₀H₂₆O₂ Berechnet: C: 86,09 % H: 6,26 %
(418,5) Gefunden: C: 86,26 % H: 6,30 %

Werden die nach dem Anrühren mit Cyclohexan erhaltenen Mutterlaugen in Methanol aufgenommen, mit etwas Salzsäure versetzt und kurz erwärmt, so scheiden sich 1,9 g eines nunmehr grünlichgelben Produktes ab. Dieses wird aus Jigroin oder Benzol umkristallisiert und liefert gelbgrüne Nadeln vom Schmp. 200°. Sie sind mit dem weiter unten beschriebenen Dien-in identisch.

811) Einwirkung von Acetylierungsmitteln auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzyl-butindiol-(1,4)

1,04 g (0,0025 Mol) des Substanz vom Schmp. 135° werden mit 30 ml Essigsäureanhydrid und einigen Körnchen wasserfreiem Natriumacetat 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen fallen gelbgrüne Nadeln vom Schmp. 200° aus. Sie sind in der Kälte in Alkohol, Aceton, Essigester und Eisessig schwer, in der Wärme mäßig, in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol in der Wärme gut löslich. Die Ausbeute beträgt 0,75 g (= 78,6 % d. Th.)

Analyse: 4,211 mg Substanz; 14,570 mg CO₂; 2,210 mg H₂O
C₃₀H₂₂ Berechnet: C: 94,20 % H: 5,80 %
(382,3) Gefunden: C: 94,42 % H: 5,87 %

1,04 g (0,0025 Mol) der Verbindung vom Schmp. 135° werden mit 30 ml Acetylchlorid und einer Spur wasserfreiem Natriumacetat 3 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem üblichen Aufarbeiten erhält man 0,6 g (= 63 % d. Th.) gelbgrüne verfilzte Nadeln, die aus Benzol umkristallisiert einen Schmp. von 200° zeigen. Ein Mischschmelzpunkt mit dem oben erhaltenen Produkt zeigt keine Depression.

Man löst 1,04 g (0,0025 Mol) der Substanz in 20 ml absolutem Chloroform, fügt eine Spur p-Toluolsulfosäure zu und leitet 90 Minuten lang Keten ein. Nach dem Aufarbeiten erhält man 0,7 g (= 74 % d. Th.) gelbgrüne Nadeln, die nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 200° schmelzen.

Analyse: 3,950 mg Substanz; 13,620 mg CO ₂ ; 2,100 mg H ₂ O		
C ₃₀ H ₂₂	Berechnet: C: 94,20 %	H: 5,80 %
(382,3)	Gefunden: C: 94,10 %	H: 5,94 %

1,04 g (0,0025 Mol) der Substanz werden in 20 ml Chloroform gelöst, mit etwas Harnstoff als Katalysator versetzt und unter Luftausschluß 2 Stunden lang Keten durchgeleitet. Danach wird die Lösung kurz aufgeköcht, filtriert und das Lösungsmittel abgedunstet. Der Rückstand wird mit etwas Alkohol verrührt, wobei sich ein farbloser Niederschlag abscheidet. Aus Alkohol umkristallisiert erhält man farblose Stäbchen vom Schmp. 135°, die mit dem Ausgangsprodukt identisch sind.

Die gleichen Umsetzungen werden auch mit dem bei 129° schmelzenden isomeren Produkt durchgeführt. Sie ergeben dieselben Resultate wie vorhergehend beschrieben.

21) Einwirkung von Säuren auf das 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzylbutindiol-(1;4)

Versetzt man 1,04 g (0,0025 Mol) der Substanz mit 25 ml Methanol und 1 ml Bromwasserstoffsäure, so erhält man nach 2 tägigen Stehen bei Raumtemperatur 0,8 g (= 77 % d. Th.) gelbgrüne Nadeln, die nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 200° schmelzen und als das schon oben beschriebene Dien-in erkannt werden.

Erwärmt man einen gleichen Ansatz mit 5 ml konz. Salzsäure 5 Minuten lang auf dem Wasserbad, so erhält man nach dem Aufarbeiten das Dien-in in 75%iger Ausbeute.

Bei Verwendung geringerer Säuremengen muß man etwas länger erwärmen.

Die gleichen Ergebnisse erhält man bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure, verdünnter Salpetersäure und Essigsäure.

831) Versuch der Dien-Synthese mit dem 1,2,5,6-Tetraphenylhexadien-(1,5)-in-(3)

Sämtliche Versuche, das Dien-in mit Maleinsäureanhydrid in Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol, Xylol, Nitrobenzol und Propionsäure umzusetzen, sind erfolglos. Man erhält in allen Fällen das eingesetzte Dien-in unverändert zurück. Das gleiche Ergebnis liefern Versuche, die Komponenten durch Erhitzen im Bombenrohr zur Reaktion zu bringen. Auch das monatelange Stehenlassen der beiden Reaktionspartner in einer benzolischen Suspension führt zu keinem Ergebnis.

832) Versuch der Hydratisierung mit Methanol/Schwefelsäure und Quecksilbersulfat

7,64 g (0,02 Mol) des Dien-ins werden mit 200 ml 80%igem Methanol versetzt. Dazu fügt man eine Mischung von 3 g konz. Schwefelsäure und 3 g Quecksilber-II-sulfat. Nunmehr erwärmt man die Mischung auf 50 - 60° und hält unter öfterem Umschütteln 8 Stunden bei dieser Temperatur. Danach läßt man das Reaktionsgemisch noch 15 Tage lang bei Raumtemperatur stehen. Nach dem Aufarbeiten erhält man das eingesetzte Dien-in unverändert zurück.

833) Cyclisierungsversuch mit dem Dien-in

3,82 g (0,01 Mol) des Dien-ins werden mit 50 ml konz. Salzsäure, 0,5 g Kupfer-I-chlorid, 1 g Ammonchlorid, 0,8 g Naturkupfer-C und etwas Pril als Emulgierungsmittel 6 Stunden lang bei 55 - 60° gerührt. Es ist dabei keinerlei Reaktion zu beobachten. Nach dem Abfiltrieren wird der Rückstand mit Benzol aufgekocht und nochmals filtriert. Beim Abkühlen fallen gelbgrüne Nadeln aus, die nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 200° schmelzen und unverändertes Dien-in darstellen. Zuerückerhalten werden 3,6 g (d. s. 94,5 %).

834) Katalytische Hydrierung des Dien-ins

In eine 250 ml Hydrierbirne gibt man 3,82 g (0,01 Mol) des Dien-ins, 100 ml reinen Eisessig und etwa 100 mg Platindioxyd als Katalysator. Die Wasserstoffaufnahme erfolgt in den ersten

20 Minuten ziemlich rasch, um dann bedeutend langsamer zu werden. Nach 8 Stunden hat die Substanz insgesamt 820 ml (red.) Wasserstoff aufgenommen (d. s. 92,5 % der theoretisch möglichen Menge). Nunmehr filtriert man vom nicht umgesetzten Dien-in und dem Katalysator ab. Das Filtrat wird mit Wasser verdünnt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt; man extrahiert mit Benzol, wäscht mit Wasser neutral und trocknet über Calciumchlorid. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt eine geringe Menge eines schwach gelblich gefärbten Öles zurück. Dieses wird mit Methanol aufgeköcht, wobei nach dem Erkalten ein farbloser klebriger teilkristalliner Niederschlag ausfällt. Dieser wird auf eine Tonplatte aufgetragen und getrocknet. Den trockenen farblosen Rückstand kristallisiert man aus Äthanol um; man erhält dabei 1,3 g (= 33,4 % d. Th.) farblose Nadeln, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Isopropanol einer Schmp. von 105° zeigen.

Analyse: 2,939 mg Substanz; 9,877 mg CO ₂ ; 2,218 mg H ₂ O		
C ₃₀ H ₃₀	Berechnet: C: 92,26 %	H: 7,74 %
(390,54)	Gefunden: C: 91,71 %	H: 8,44 %

Die Substanz ist in Alkohol und Aceton schwer, in Benzol, Chloroform und Essigester ziemlich leicht löslich.

Für die stets sorgfältige Ausführung der Analysen danken wir
Fräulein H. Pohnert herzlich.

L i t e r a t u r a n g a b e n

- 1) H. Kleinfeller, F. Eckert,
Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 1598 (1929); 72, 249 (1939)
- 2) H. Fießelmann, J. Ribka,
Ber. dtsh. chem. Ges. 89, 40 (1956)
- 3) H. Fießelmann, F. Meisel,
Ber. dtsh. chem. Ges. 89, 657 (1956)
- 4) J. Salkind, A. Kruglow,
Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 1936 (1926)
- 5) G. Dupont, Ann. Chimie (France), (8), 30, 529 (1913)
- 6) H. Wieland, H. Kloss,
Liebigs Ann. Chem., 470, 201 (1929)
- 7) H. Hoffmann, Diss. Erlangen 1954
- 8) J. Jozitsch, J. russ. phys. chem. Ges. 34, 242 (1902)
- 9) A. Wohl, B. Mylo, Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 339 (1912)
- 10) J. Salkind, M. Labuzow,
J. allg. Ch. (russ.) 9, 1525 (1939); C.A. 34, 2788 (1940)
- 11) A. Favorski, J. russ. phys. chem. Ges. 37, 643 (1902)
C. 1905/II, 1018
- 12) L. Kasarjan, Chem. J. Ser. A. J. allg. Ch. (russ) 7, (69),
956 (1937); C. 1937/II, 3153
- 13) E. Bergmann, M. Sulzbacher, D. F. Hermann,
J. appl. Chem. 3, 39, Jan. 1953; C. 1954/II, 1923
- 14) A. D. Petrow, A. K. Mikhailowa, E. Mitrafanowa,
Ber. Acad. Wiss. USSR, 91, 857 (1953); C. A. 48, 10575 (1954)
- 15) E. Bergmann, The Chemistry of Acetylene, New York 1948
- 16) K. Sasse, Diss. Erlangen 1954
- 17) Krause, Grosser,
Chemie der metallorg. Verbindg. Berlin 1937, S. 42
- 18) A. Tscheoufaki, Contr. Inst. Chem. Nat. Acad. Peiping,
1, 127 (1934); C. 1937/II, 2982
- 19) W. E. Bachmann, J. Controulis, J. Amer. chem. Soc.
73, 2639 (1951)
- 20) W. Krestinski, Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 1930 (1926)
- 21) K. Brand, W. Berlin,
Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 826 (1924)
- 22) H. Fießelmann, K. Sasse,
Ber. dtsh. chem. Ges. 89, 1775 (1956)

- 23) K. H. Meyer, K. Schuster,
Ber. deutsch. chem. Ges. 55, 819 (1922)
- 24) J. Salkind, S. Bataev, Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem.
(russ.) 17, (79), 1958 (1947); C. A. 42, 4161 (1948)
- 25) P. Ruggli, P. Zeller, Helv. chim. Acta, 28, 741, 747 (1945)
- 26) A. J. Lebedewa, A. T. Mishnina, J. allg. Chem. (russ.)
23, 572 (1953); C. A. 48, 5788 (1954)
- 27) T. J. Temnikowa, P. A. Tichomolow, J. russ. phys. Ges.
62, 1217 (1930); C. 1931/I, 81
- 28) P. A. Tichomolow, J. A. Drushinin, Chem. J. Ser. A. J. allg.
Chem. (russ.) 7, (69), 869 (1937); C. 1938/I, 3335
- 29) G. Dupont, Bull. Soc. chim. (France), (4), 41, 1169 (1927)
- 30) G. Dupont, Bull. Soc. chim. (France), 15, 606 (1914)
- 31) A. J. Nogaideli, K. Zisskarischwili, A. Beschidse,
Samml. Aufsätze allg. Chem. (russ.) 2, 1639 (1953)
C. 1955, 3353
- 32) R. Kuhn, J. Jahn, Ber. deutsch. chem. Ges. 86, 759 (1953)
- 33) J. Salkind, V. K. Teterin, G. Kusnetzow, J. allg. Chem.
(russ.) 15, 488 (1945); C. A. 40, 4709 (1946)
- 34) J. Salkind, V. K. Teterin, G. Kusnetzow, J. allg. Chem.
(russ.) 16, 611 (1946); C. A. 41, 1219 (1947)
- 35) J. Salkind, G. M. Charcharowa, J. allg. Chem. (russ.)
22, (84), 1838 (1952); C. 1955, 8374
- 36) J. F. Froning, G. F. Hennion, J. Amer. chem. Soc.
62, 653 (1940)
- 37) J. N. Nazarow, Bull. Acad. Sci. USSR, Cl. Sci. Chem.
1940, 195; C. A. 36, 742 (1942)
- 38) J. Salkind, E. Danilowa, J. allg. Chem. (russ.) 20, 2222
(1950); C. A. 45, 7075 (1951)
- 39) F. S. Bailey, W. W. Hakki, H. W. Best,
J. org. Chem. 20, 1034 (1955)
- 40) B. K. Singh, J. K. Mazumdar,
J. chem. Soc. (London), 115, 821 (1919)
- 41) C. R. Bauer, R. E. Lutz, J. Amer. chem. Soc. 75, 6000 (1953)
- 42) H. A. Weidlich, M. Meyer-Delius,
Ber. deutsch. chem. Ges. 74, 1195 (1941)
- 43) W. G. Brown, Org. Reactions, Vol. VI, 481, New York 1951
- 44) G. Hesse, H. Schildknecht, Angew. Chem. 67, 737 (1955)

- 45) L. W. Butz, A. M. Gaddis, E. W. Butz, R. E. Davis,
J. organ. Chem. 5, 379 (1940)
- 46) E. Dane, J. Schmitt, Liebigs Ann. Chem. 536, 186 (1938);
537, 246 (1939)
- 47) J. N. Nazarow, J. J. Saretzkaja, Bull. Acad. Sci. USSR,
Cl. Sci. chim. 1941, 211; C. 1942/I, 1244
J. N. Nazarow, L. N. Terechowa, I. V. Torgow,
Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, 1949, 287; C. 1949 E, 390
- 48) G. F. Hennion, R. B. Davis, J. org. Chem. 16, 1289 (1951)
- 49) M. Scholtz, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 1730 (1895)
- 50) B. Weedon, P. Mildner, J. chem. Soc. (London), 1953, 3296
- 51) C. A. Grob, P. Payot, Helv. chim. Acta, 36, 839 (1953)

Lebenslauf

Ich wurde am 26. Februar 1921 als Sohn des Betriebsinspektors Ernst Lindner und seiner Ehefrau Hedwig, geb. Manderla, in Ratibor O/S geboren. Von 1927 bis 1931 besuchte ich die Volksschule in Ratibor und anschließend das Reform-Realgymnasium. Nach der Übersiedlung meiner Eltern im Oktober 1935 nach Görlitz absolvierte ich dort die Schlageter-Oberschule für Jungen und bestand im Februar 1939 daselbst die Reifeprüfung. Von April bis November 1939 genügte ich meiner Arbeitsdienstpflicht. Im Januar 1940 begann ich mein Chemie-Studium an der Techn. Hochschule in Dresden. Nach zwei Trimestern wechselte ich an die Techn. Hochschule in Berlin über. Im Februar 1941 wurde ich zum Wehrdienst eingezogen. Ende November 1942 erlitt ich eine Kopfverwundung. Im Januar 1945 geriet ich in russische Kriegsgefangenschaft und wurde Ende Dezember 1947 entlassen. Mit Beginn des So.-Semesters 1950 nahm ich mein Chemie-Studium an der Universität Erlangen wieder auf. Im August 1952 heiratete ich; im Juli 1955 wurde mir eine Tochter geboren. Die Diplomchemiker-Hauptprüfung legte ich im Dezember 1953 ab.

